

**SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES LIGANDS HÉMICAGES ET DE LEURS COMPLEXES. PROGRÈS VERS LA
SYNTHÈSE DE BIS(HÉMICAGES) PORTANT UNE ARCHITECTURE CYCLOPHANE**

par

Gabriel St-Pierre

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Août, 2011

SOMMAIRE

Les ligands bis(hémicages) représentent un motif structural non exploité qui ont attiré notre attention. Ces ligands peuvent complexer jusqu'à deux analytes en même temps. Ceci permet d'obtenir une lecture luminescente en trois volets : une première étant le ligand sans analyte, puis deux signaux distincts pour le ligand + 1 analyte et le ligand + 2 analytes. Dans notre étude, nous avons inclus un [3.3.3](1,3,5)cyclophane comme architecture de base pour les bis(hémicages). Des calculs ont démontré que dans ces bis(hémicages)-cyclophane, le noyau cyclophane est directement impliqué dans le système électronique du ligand. La synthèse du noyau [3.3.3](1,3,5)cyclophane pose un grand défi de synthèse puisque peu d'exemples sont rapportés. Afin de moduler les défis, une étude modèle comportant la préparation d'une seule hémicage sera développée. Ces hémicages modèles seront utilisés afin d'optimiser la synthèse et seront des composés de référence importants pour les études électroniques et photophysiques.

Mots clés : Hémicage, cyclophane, bis(hémicage), couplages croisés, complexe, iridium, ruthenium, luminescence

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le Pr. Eli Zysman-Colman de m'avoir accueilli dans son laboratoire lors de mon projet de trimestre et dans le cadre de ma maîtrise. Je tiens aussi à remercier le Pr. Yves Dory et le Pr. Claude Legault qui feront un excellent travail en tant que membre du jury de mon mémoire. Bien sûr, je tiens à remercier tous les membres du laboratoire Zysman-Colman. Lisa Lamouline pour les grandes discussions culinaire dont des variantes de poutines. Ahmed Moez Soliman pour les belles discussions musicales et culturelles. Un grand merci d'avoir apporter l'Égypte avec toi à Sherbrooke! Étienne Levert pour les blagues et de bonnes discussions sur la fabrication de bières! Merci maître brasseur et du cristal. Céline Denis pour les bons plaisirs de la culture française. Un remerciement très spécial et très sincère pour Sébastien Ladouceur. Seb m'a grandement aidé puisqu'il a joué un rôle crucial dans la mesure des données de photophysique et par la suite dans les mesures électroniques. J'en suis infiniment reconnaissant. Je remercie aussi tous les étudiants qui ont été accueillis dans notre laboratoire afin de faire un projet de trimestre ou un stage. Je tiens particulièrement à remercier Anissa Braïki que j'ai eu la chance de superviser lors de l'été 2010. Je remercie le personnel professionnel du département pour leur aide et support apporté. Jean-Marc Chapuzet pour toute l'aide sur le fonctionnement de la maîtrise en plus de son grand sens de l'humour. Dr. Daniel Fortin pour l'aide apporté sur les calculs et la résolution des structures rayons X. Normand Pothier pour son aide et son support pour la prise de spectre RMN. Gaston Boulay pour son travail extraordinaire dans l'analyse des spectres de masses. Un remerciement aux différents techniciens du département de chimie. Réal Dubuc pour ses grands talents à la flamme, un excellent souffleur de verre. Michel Trottier pour l'excellent travail pour la maintenance des appareils du parc d'instrumentation, de son aide pour préparer les appareils et la formation qu'il donne sur ces derniers. Philip Richter pour son soutien informatique. Un remerciement au personnel de soutien. Les secrétaires Sylvie Carrier et Solange Thériault pour tout leur support et leur excellent travail dans les demandes administratives. Maurice Luc et François Rivard pour leur aide particulière lors de la réception de produits chimiques. Un dernier remerciement très spécial a été réservé pour Gabrielle St-Pierre. Gabrielle a été stagiaire dans notre laboratoire où nous avons partagé un corridor, puis un appartement et, à la fin, mon cœur! Gabrielle, ton soutien constant a été très important et je ne saurais comment t'en remercier.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	II
REMERCIEMENTS	III
TABLE DES MATIÈRES	IV
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES SCHÉMAS.....	XII
INTRODUCTION.....	1
I.1 Avantages d'un ligand hémicage.....	1
I.2 Définition des termes employés pour les structures spécifiques	4
I.3 Objectifs du projet	7
I.4 Choix des cibles synthétiques.....	9
I.4.1. Définition d'un cyclophane.....	9
I.4.2. Étude modèle du ligand HC	11
I.5 Stratégie de formation des ligands HC employés dans la littérature.....	11
I.5.1. Formation du site de reconnaissance sur le ligand HC	12
I.5.2. Addition du site de reconnaissance sur un noyau via une réaction de substitution afin de former un ligand HC.....	12
I.5.3. Préparation d'un précurseur non HC	15
I.6 Stratégie prévue pour la préparation des ligands HC pour notre étude	16
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE DES LIGANDS HÉMICAGES	17
1.1. But de l'étude modèle.....	17
1.2. Plan de synthèse des ligands	18
1.3. Préparation des précurseurs	19
1.3.1. Préparation des précurseurs des sites de reconnaissances.....	20
1.3.2. Préparation du précurseur du noyau du ligand HC	23
1.4. Préparation des premiers tripods et optimisation du couplage de Sonogashira.....	24
1.4.1. Synthèse des tripods	24
1.4.2. Optimisation et étude du couplage de Sonogashira.....	25
1.5. Hydrogénation des intermédiaires tripods pour obtenir des ligands HC	28

1.6. Préparation des ligands HC portant des unités phénylpyridine	30
1.6.1. Préparation des précurseurs	30
1.6.2. Préparation des ligands HC	31
1.7. Résumé de la synthèse des ligands HC	31
1.8. Observation des résultats des couplages de Sonogashira	32
CHAPITRE 2 : FORMATION ET ÉTUDE DES COMPLEXES HC	34
2.1. Introduction	34
2.2. Complexes neutres d'iridium	34
2.2.1. Formation des complexes neutres	34
2.2.2. Étude RMN	35
2.2.3. Cristallographie	38
2.2.4. Étude des propriétés photophysiques	40
2.3. Complexe chargé de ruthénium	42
CHAPITRE 3 : PROGRÈS VERS LA SYNTHÈSE DU CYCLOPHANE	44
3.1. Introduction	44
3.2. Plan de synthèse	44
3.3. Préparation des précurseurs	45
3.3.1. Préparation du <i>p</i> -toluènesulfonylmethyl isonitrile	45
3.3.2. Préparation de l'hexabromure 80	46
3.4. Progrès pour la formation d'un cyclophane	48
3.4.1. Première tentative de la formation cyclophane	48
3.4.2. Préparation d'un nouveau précurseur	49
3.4.3. Modification de la procédure de formation de cyclophane	51
3.4.4. Synthèse symétrique du noyau cyclophane	52
3.4.5. Synthèse non-symétrique du noyau cyclophane	54
CHAPITRE 4 : INCONTOURNABLES INCOMPLETS	56
4.1. Introduction	56
4.2. Progrès dans la synthèse des ligands HC phényltriazole	56
4.3. Ligands BHC	60
4.3.1. Effort vers la synthèse des ligands BHCC et leurs complexes	61
4.3.2. Effort vers la synthèse des ligands BHCB et leurs complexes	62
CONCLUSION GÉNÉRALE	66

EXPERIMENTAL SECTION	67
General.....	67
Synthesis procedures.....	67
RÉFÉRENCES ET NOTES	101
ANNEXE 1 : SPECTRES RMN D'UN SUIVI DE LA RÉACTION D'HYDROGÉNATION	106
ANNEXE 2 : COMPARAISON DES SPECTRES RMN DES LIGANDS HC ET COMPLEXES IR	107
ANNEXE 3 : TABLEAU DES PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUE DES COMPLEXES IR•HC	109
ANNEXE 4 : SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES PROTONS.....	110
ANNEXE 5 : SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES CARBONES	150
ANNEXE 6 : X-RAY DIFFRACTION COORDINATES FOR COMPOUND 61	184
ANNEXE 7 : X-RAY DIFFRACTION COORDINATES FOR COMPOUND 78	190
ANNEXE 8 : X-RAY DIFFRACTION COORDINATES FOR COMPOUND 78	198

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACN	Acétonitrile
BHC	Bis(hémicage)
BHCB	Bis(hémicage)-benzène
BHCC	Bis(hémicage)-cyclophane
BPO	Peroxyde de benzoyle
BPy	2,2'-Bipyridine
BuCN	butyronitrile
CCM	Chromatographie sur couche mince
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EG	Éthylène glycol
Équiv	Équivalent
GCMS	Gas chromatography-mass spectrometry (français : Chromatographie gazeuse-spectromètre de masse)
HC	Hémicage
HOMO	Highest occupied molecular orbital (français : orbitale moléculaire pleine la plus haute en énergie)
HPLC	High pressure liquid chromatography (français : chromatographie liquide de haute pression)
HRMS	High resolution mass spectroscopy (français : spectre de masse de haute résolution)
IR	Infrarouge
LRMS	High resolution mass spectroscopy (français : Spectre de masse de basse résolution)
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (français : orbitale moléculaire vide la plus basse en énergie)
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
OMF	Orbitales moléculaires frontières
PPy	2-Phénylpyridine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
THF	Tetrahydrofurane
TMS	Triméthylsilyl

TMSA	Triméthylsilylacétylène
TosMIC	<i>p</i> -toluènesulfonylméthyl isonitrile (anglais : <i>p</i> -Toluenesulfonylméthyl isocyanide)
UV	Ultraviolet

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Modification des conditions de Sonogashira	25
Tableau 1.2. Optimisation du système de catalyseur du couplage de Sonogashira	25
Tableau 1.3. Tableau résumé des voies de synthèse du tripod 13a	28
Tableau 2.1. Tableau résumé des temps de demi-vie de la luminescence des complexes d'iridium.....	41
Tableau 3.1. Bromation ionique du mésitylène.	47
Tableau 3.2. Bromation radicalaire pour obtenir 80	48
Tableau 3.3. Tentatives de synthèse du tribromure 90	50
Tableau 4.1. Conditions du couplage de Sonogashira pour obtenir 119	58
Tableau 4.2. Tentatives de réaction « click ».....	59
Tableau 4.3. Tentative de formation de 129	63
Table G.1. Drying agents for solvent distillation	67
Table A.1. Crystal data and structure refinement for 61	184
Table A.2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for 61	185
Table A.3. Bond lengths and angles for 61	186
Table A.4. Anisotropic displacement parameters for 61	187
Table A.5. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters for 61	188
Table A.6. Torsion angles for 61	188
Table A.7. Crystal data and structure refinement for 78	190
Table A.8. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for 78	191
Table A.9. Bond lengths and angles for 78	192
Table A.10. Anisotropic displacement parameters for 78	194
Table A.11. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters for 78	195
Table A.12. Torsion angles for 78	195
Table A.13. Crystal data and structure refinement for 79	198
Table A.14. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for 79	199
Table A.15. Bond lengths and angles for 79	204
Table A.16. Anisotropic displacement parameters for 79	218

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Cages, HC et BHC schématisés	1
Figure I.2. Récepteur tricathécolique avec un sucre incorporé	3
Figure I.3. Complexes métalliques de ligands HC hydroquinoline, phénylpyridine, bispyridine	4
Figure I.4. Tripod-BPy	4
Figure I.5. HC-BPy, structure 2D et préorganisation des sites de reconnaissances	5
Figure I.6. BHCB-BPy, structure 2D et préorganisation des sites de reconnaissances	6
Figure I.7. Structure du [3 ₃](1,3,5)cyclophane et structure de la BHCC-Bpy	7
Figure I.8. OMF sur le ligand BHBC-BPy, avec 1 équiv. et 2 équiv. de Ru	8
Figure I.9. Structures de différents hydrocarbures	9
Figure I.10. Exemples de structure de cyclophanes <i>ortho</i> , <i>méta</i> et <i>para</i>	9
Figure I.11. Schéma du calixarène 23	10
Figure I.12. Autres exemples de structure de cyclophane	11
Figure 1.1. Différents sites de reconnaissance potentiels pour la complexation de métaux	19
Figure 1.2. Les différents types de noyaux aromatiques utilisés	19
Figure 1.3. Les différents précurseurs bromures	20
Figure 1.4. Structure de 61 , obtenue par rayon X	23
Figure 1.5. Suivi de l'hydrogénation par RMN ¹ H	29
Figure 2.1. Structure du complexe <i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	34
Figure 2.2. Comparaison des spectres RMN du ligand 14b et du complexe 77	36
Figure 2.3. Comparaison des spectres RMN du ligand 14c et du complexe 78	36
Figure 2.4. Comparaison de certains signaux dans les spectres RMN du complexe 78	37
Figure 2.5. Paire d'énantiomère du cristal de 78	39
Figure 2.6. Structure cristalline de 78	39
Figure 2.7. Profils d'absorption et d'émission des complexes Ir(ppy) ₃ , 77 et 78	40
Figure 2.8. Structure cristalline de 79	43
Figure 3.1. Structure du TosMIC	44
Figure 3.2. Montage de la réaction de bromation ionique	46
Figure 3.3. 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoin	48
Figure 3.4. [3 ₃](1,3,5)cyclophane	49
Figure 3.5. Hydrolyse de 93 et réduction de Woff-Kishner vs réduction de Birch	51

Figure 3.6. Différents produits potentiellement obtenus lors de tentative de formation du cyclophane.	53
Figure 4.1. Trialcyne déprotégé 120	60
Figure 4.2. Complexes BHCC-BPy avec 1 équiv. ou 2 équiv. d'un métal	61
Figure G.1. reaction setup	89
Figure G.2. Absorption and emission spectra at 298 K and at 77 K of <i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	99
Figure G.3. Absorption and emission spectra at 298 K and at 77 K of 77	99
Figure G.4. Absorption and emission spectra at 298 K and at 77 K of 78	100
Figure A.1. X-Ray resolution of methyl 4-bromobenzoate cristals	184
Figure A.2. Resolved X-ray cristal of 78	190
Figure A.3. Resolved X-ray of a enantiomeric pairs of 79	198

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma I.1.....	1
Schéma I.2.....	2
Schéma I.3.....	3
Schéma I.4.....	10
Schéma I.5.....	12
Schéma I.6.....	13
Schéma I.7.....	13
Schéma I.8.....	14
Schéma I.9.....	15
Schéma I.10.....	16
Schéma 1.1.....	17
Schéma 1.2.....	18
Schéma 1.3.....	20
Schéma 1.4.....	20
Schéma 1.5.....	21
Schéma 1.6.....	21
Schéma 1.7.....	22
Schéma 1.8.....	23
Schéma 1.9.....	24
Schéma 1.10.....	26
Schéma 1.11.....	26
Schéma 1.12.....	27
Schéma 1.13.....	27
Schéma 1.14.....	28
Schéma 1.15.....	30
Schéma 1.16.....	30
Schéma 1.17.....	31
Schéma 1.18.....	31
Schéma 1.19.....	32
Schéma 1.20.....	33

Schéma 1.21.	33
Schéma 2.1.	35
Schéma 2.2.	35
Schéma 2.3.	42
Schéma 3.1.	44
Schéma 3.2.	45
Schéma 3.3.	45
Schéma 3.4.	46
Schéma 3.5.	48
Schéma 3.6.	49
Schéma 3.7.	49
Schéma 3.8.	50
Schéma 3.9.	51
Schéma 3.10.	52
Schéma 3.11.	52
Schéma 3.12.	53
Schéma 3.13.	54
Schéma 4.1.	56
Schéma 4.2.	57
Schéma 4.3.	57
Schéma 4.4.	59
Schéma 4.5.	61
Schéma 4.6.	62
Schéma 4.7.	62
Schéma 4.8.	63
Schéma 4.9.	64
Schéma 4.10.	64
Schéma 4.11.	64

INTRODUCTION

Ce mémoire traite de l'étude des ligands BHCs et de leur modèle, les ligands HCs. Ces ligands seront par la suite utilisés pour complexer des métaux de transition tel le ruthénium et l'iridium. Ces complexes seront par la suite étudiés plus en détail. Avant de décrire le projet, un bref survol d'exemples de ligands HCs décrits dans la littérature sera présenté.

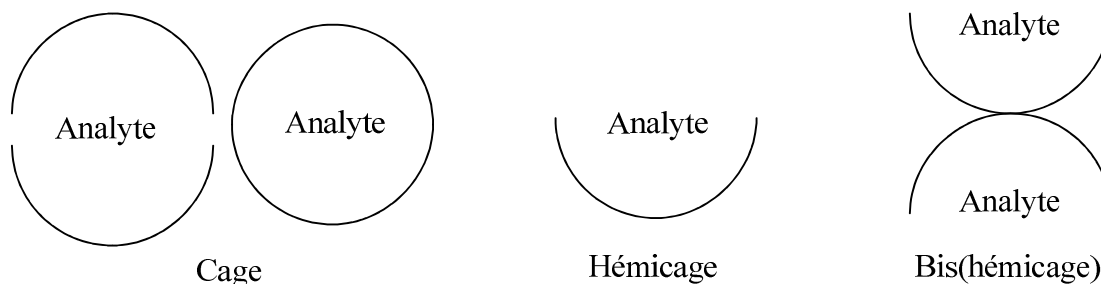


Figure I.1. Cages (gauche), HC (milieu) et BHC (droite) schématisés.

Plusieurs exemples de cages sont décrits dans la littérature.¹ Ces cages peuvent être schématisées par deux demi-cercles face à face se refermant ou par un cercle fermé (Figure I.1, gauche). Puis un analyte peut être piégé au cœur de la cage. Les HCs sont des demi-cages et elles peuvent être schématisées par un simple demi-cercle (Figure I.1, milieu). Ces HCs peuvent aussi accepter des analytes qui seront piégés au centre de l'HC. Puis, les BHC que l'on désire obtenir peuvent être représentées par deux demi-cercles (Figure I.1, droite). Les BHCs sont deux demi-cages qui sont reliées entre elles. Dans le cadre de mon projet, les deux HCs sont reliées dos à dos. Dans le cas des BHCs, il est possible de piéger jusqu'à deux analytes.

I.1 Avantages d'un ligand hémicage

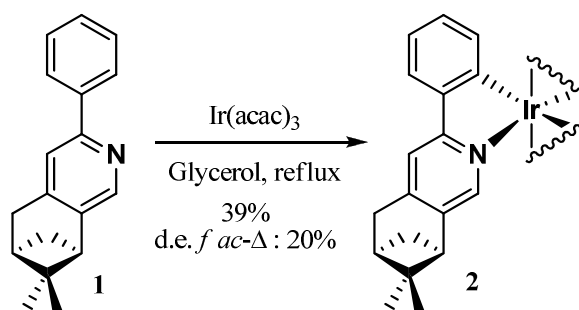


Schéma I.1.

Les ligands HC sont connus dans la littérature et il est possible d'en trouver différentes structures et utilisations.¹⁰ Les ligands HC sont en fait des ligands podand. Un podand est un ligand comportant une chaîne linéaire (ou ramifiée) sur laquelle deux (ou plus) sites de reconnaissance sont positionnés sur l'espaceur de façon à maximiser l'affinité d'un analyte. L'utilisation d'un système HC dans un ligand apporte plusieurs avantages comparé à un ligand non podand. En comparant deux systèmes de ligands, l'un comportant seulement les sites de reconnaissance et l'autre étant une HC avec le même type de sites de reconnaissance sur chacun de ses bras, la formation d'un système HC peut permettre d'imposer une certaine sélectivité. Dans l'exemple suivant, la sélectivité contrôlée est la chiralité du métal. La complexation d'un atome d'iridium sur un ligand acyclique, tel le ligand **1** forme deux diastéréoisomères qui se distinguent par la chiralité du noyau métallique (Schéma I.1).² Le ratio entre les deux complexes d'iridium (**2**) diastéréoisomériques observés est de 3 pour 2 en faveur du complexe Δ par rapport au Λ . Lorsque le même site de reconnaissance est installé sur un HC **3**, un seul des deux diastéréoisomères est observé, soit le complexe Λ **4** (Schéma I.2). Évidemment dans cet exemple, la chiralité de l'iridium a été influencée par les ligands **1** et **3**. Sans cette chiralité, les produits obtenus auraient été racémiques.

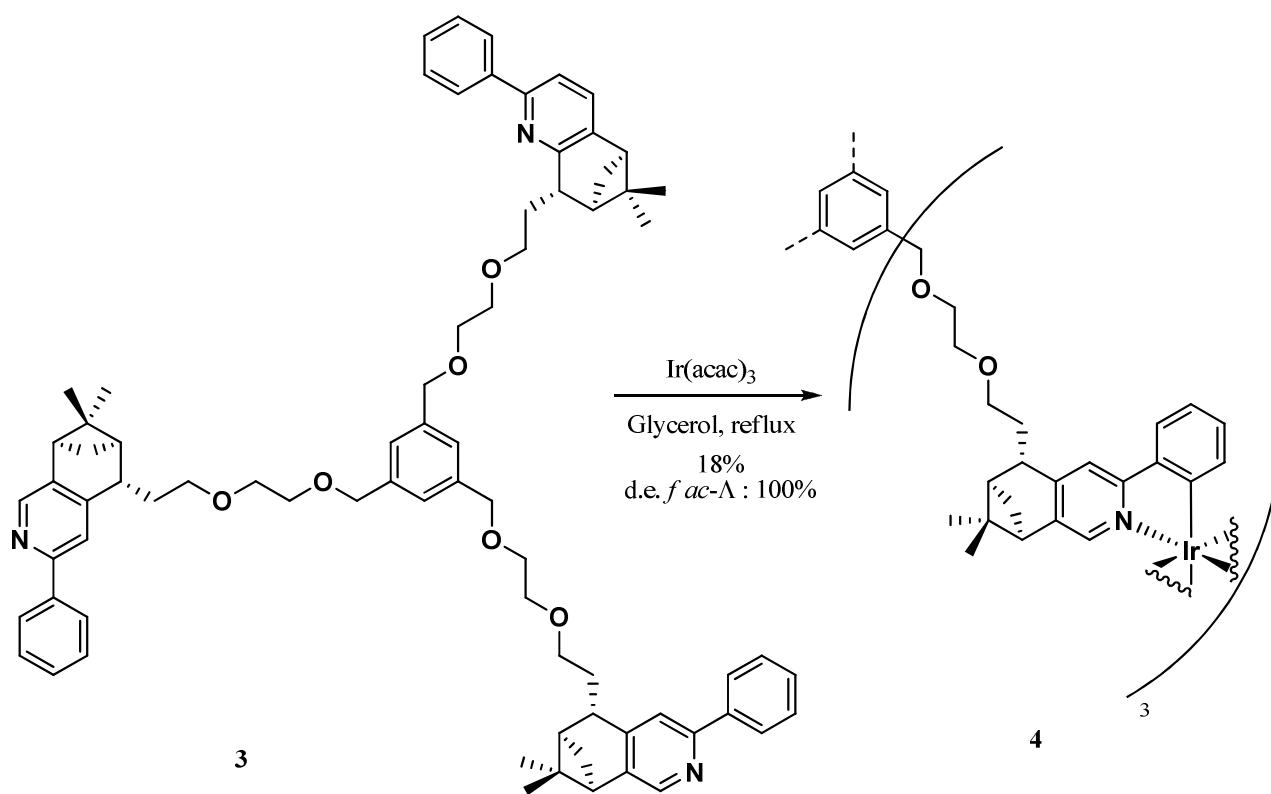


Schéma I.2.

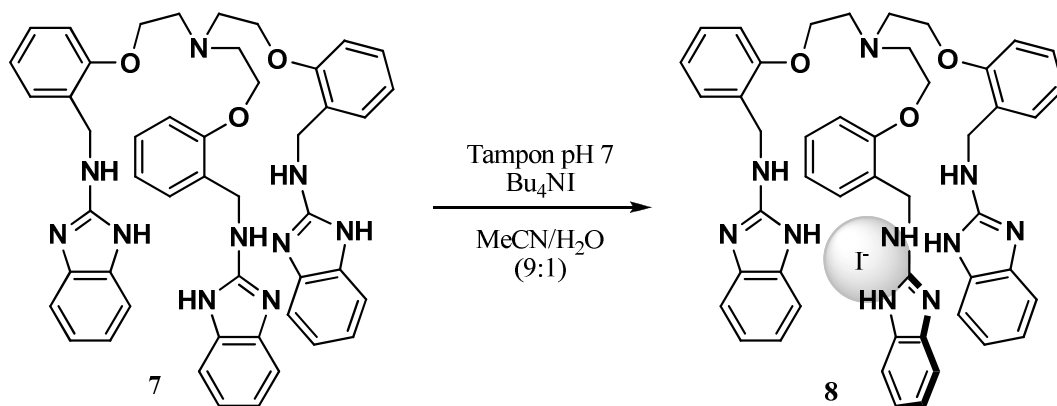


Schéma I.3.

Un autre avantage des ligands HC est la possibilité de moduler les sites de reconnaissance afin de complexer spécifiquement différents analytes. En effet, avec le ligand HC 7, il est possible d'observer la complexation des ions I⁻ par l'inhibition de la fluorescence du ligand (Schéma I.3).³ Il a été reporté que ce ligand complexe sélectivement le I⁻ même en présence d'un excès d'autres anions de tailles différentes tel F⁻, Cl⁻, Br⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, MeCO₂⁻, H₂PO₄⁻. D'ailleurs, d'autres exemples de HCs ont démontré qu'il est possible de complexer des analytes différents en modifiant les sites de reconnaissance. En utilisant des catéchols, il est possible d'observer la complexation de sucres pour obtenir l'espèce 9 (Figure I.2).⁴ Dans cet exemple, le ligand HC 9 complexe le α-mannose (affinité relative par rapport au β-glucose (AR) : 6.0) plus fortement que le β-mannose (AR : 2.4), β-galactose (AR : 1.6), α-glucose (AR : 1.4), α-galactose (AR : 1.3), β-glucose (AR : 1.0).

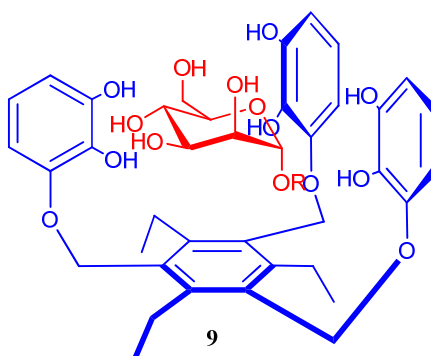


Figure I.2. Récepteur tricathécolique (en bleu) avec un sucre incorporé (en rouge).

Il est aussi possible de complexer des métaux en variant les sites de reconnaissance. Ainsi, un ligand HC 8-hydroxyquinoline peut complexer plusieurs métaux différents tel Al(III), Ga(III), In(III), Fe(III), La(III) (Figure I.3, gauche) pour obtenir le complexe 10.⁵ Des sites de reconnaissance phénylpyridines

ont été utilisés afin de complexer de l'iridium(III) tel le complexe **11** (Figure I.3, milieu).⁶ En effet, cet exemple est l'un des deux seuls exemples présentés dans la littérature, le second étant consacré aux complexes de von Zelewski.² Des ligands HC utilisant des bipyridines ont été employés entre autres pour complexer un noyau de ruthénium(II) afin d'obtenir le complexe **12** (Figure I.3, droite).⁷ Il a aussi été démontré que ce dernier ligand peut être utilisé pour complexer le Fe(II).⁸

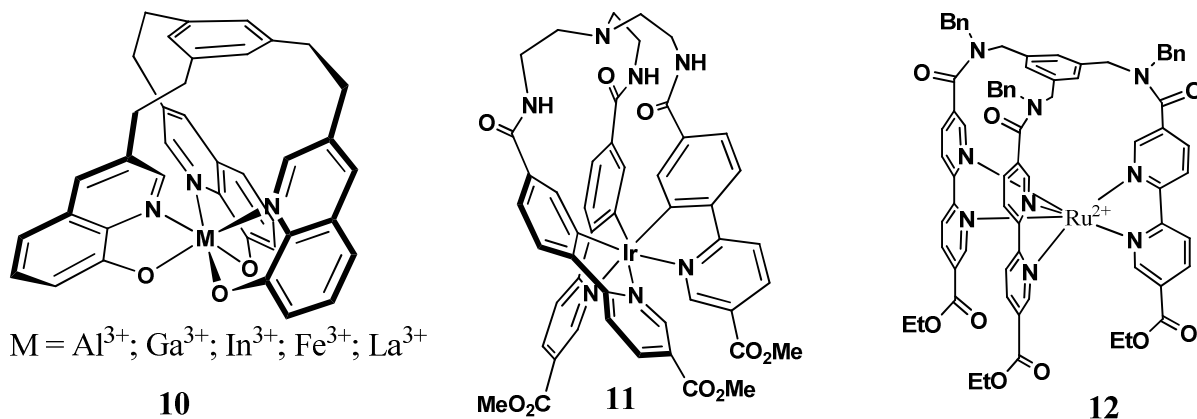


Figure I.3. Complexes métalliques de ligands HC hydroquinoline (gauche), phénylpyridine (milieu), bispyridine(droite).

I.2 Définition des termes employés pour les structures spécifiques

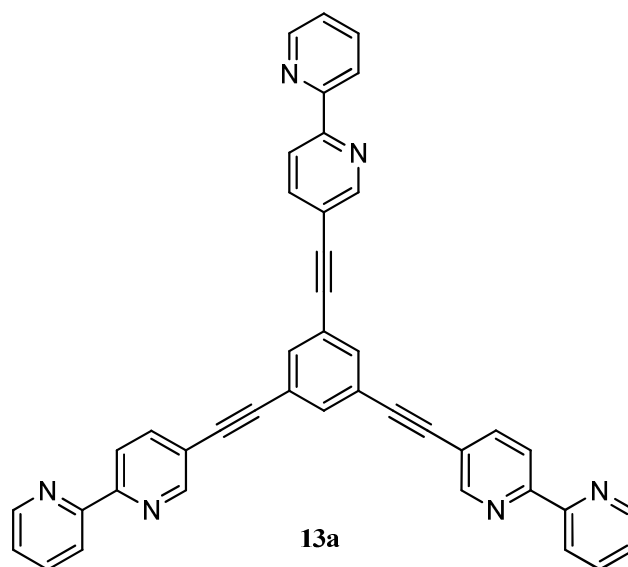


Figure I.4. Tripod-BPy.

Afin de pouvoir simplifier le nom de certaines des structures de base utilisées dans le cadre de ma maîtrise, il a fallu développer une nomenclature un peu plus spécifique à ce projet. Un nom pour chacun des types de structures complexes a été défini. Puis après le nom du type de structure, le site de reconnaissance est ajouté afin de différencier les différents composés d'un même type. Par exemple, le terme « tripod » a été utilisé pour représenter les structures tripodales (Figure I.4). Ainsi **13a** sera nommé tripod-BPy au lieu du nom IUPAC « 1,3,5-tris(2,2'-bipyridin-5-yléthynyl)benzène ».

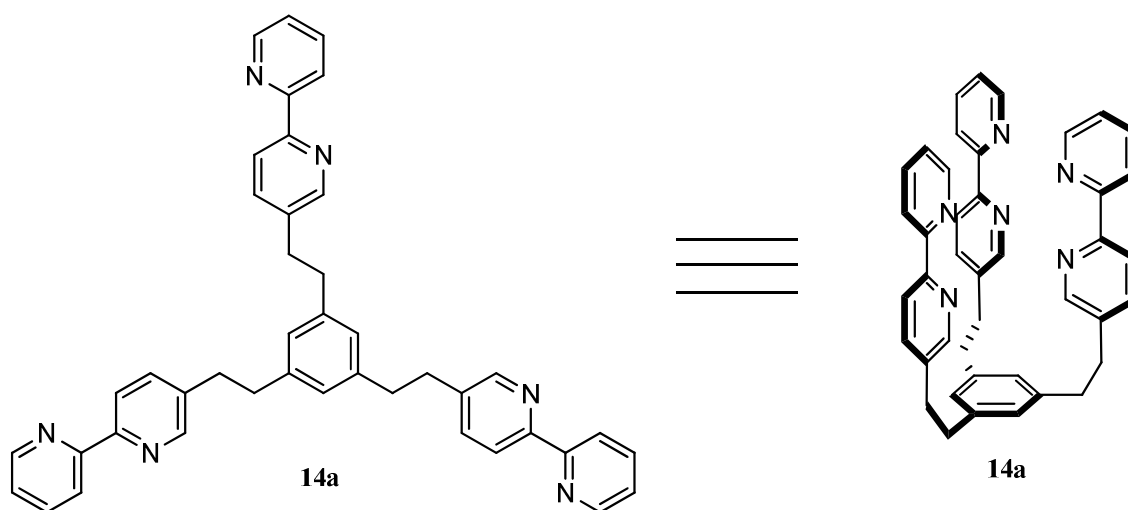


Figure I.5. HC-BPy, structure 2D (gauche) et préorganisation des sites de reconnaissances (droite).

Puis lorsque le tripod **13a** est hydrogéné, le ligand **14a** est obtenu pour la complexation. Le nom IUPAC du composé est « 1,3,5-tris(2-(2,2'-bipyridin-5-yl)éthyl)benzène » (Figure I.5). Ces ligands sont appelés hémicages puisqu'ils forment une demi-cage lorsque les bras portant les sites de reconnaissance sont tous du même côté. Évidemment, sans noyau métallique complexé pour retenir les bras, ils ne seront pas disposés ainsi. Des études ont démontré que dans les benzènes trisubstitués en position 1, 3 et 5, il est possible d'observer une conformation spécifique dans la structure cristalline.⁹ Cependant, il a été impossible de voir cette conformation en solution par analyse RMN à basse température.⁹ Dans le cristal, l'un des bras est d'un côté du cycle aromatique et les deux autres du côté opposé du cycle aromatique.

Puis l'un des objectifs du projet est d'effectuer la synthèse de bis(hémicages). Comme décrit par leur nom, les ligands BHC comportent deux portions HCs. Par une contrainte structurale, les deux HCs seront « dos à dos » l'un de l'autre. Si le ligand HC **14a** est utilisé comme unité de base et que trois bras avec les sites de reconnaissance BPy sont ajoutés sur la structure, la bis(hémicage)-benzène **15a** sera

alors créé (Figure I.6). Contrairement au ligand HC **14a**, les bras de la BHCB seront positionnés par force en alternance de part et d'autre du benzène pour former deux HCs.^{9,10} De plus, les deux HCs seront décalées de 60° l'une de l'autre par rapport à l'axe C_3 de la molécule.

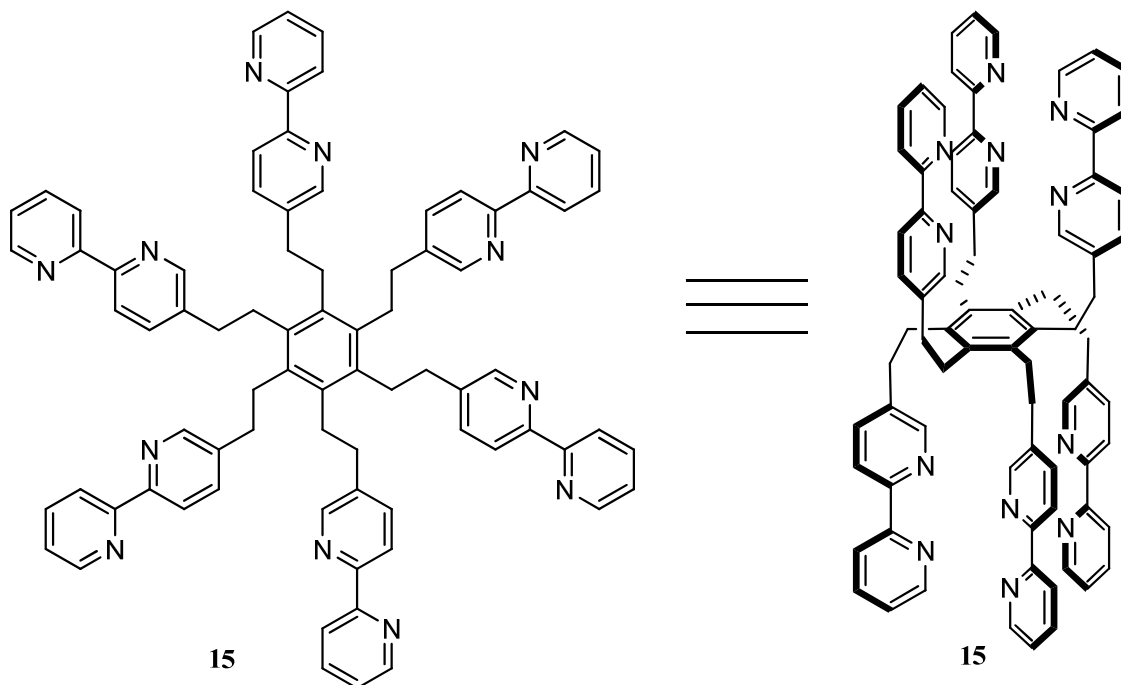


Figure I.6. BHCB-BPy, structure 2D (gauche) et préorganisation des sites de reconnaissances (droite).

Une modification sur la structure d'ancrage des sites de reconnaissance sera le remplacement du noyau benzène par un noyau [3₃](1,3,5)cyclophane **16** (Figure I.7). Ainsi, lorsque les sites de reconnaissance seront installés, le composé obtenu sera décrit comme une bis(hémicage)-cyclophane. Si les sites de reconnaissance sont des BPys, tel l'exemple de **17**, ce composé sera appelé BHCC-BPy. Chacun des deux cycles aromatiques porte trois sites de reconnaissance. Tout comme le BHCB, ces bras seront majoritairement pré-orientés sous la forme de deux HCs. Contrairement au BHCB, les deux HCs seront pratiquement éclipés. Par cette différence structurale, les groupes de symétrie seront différents pour les deux BHCs, soit T_d et O_h pour respectivement BHCC et BHCB.

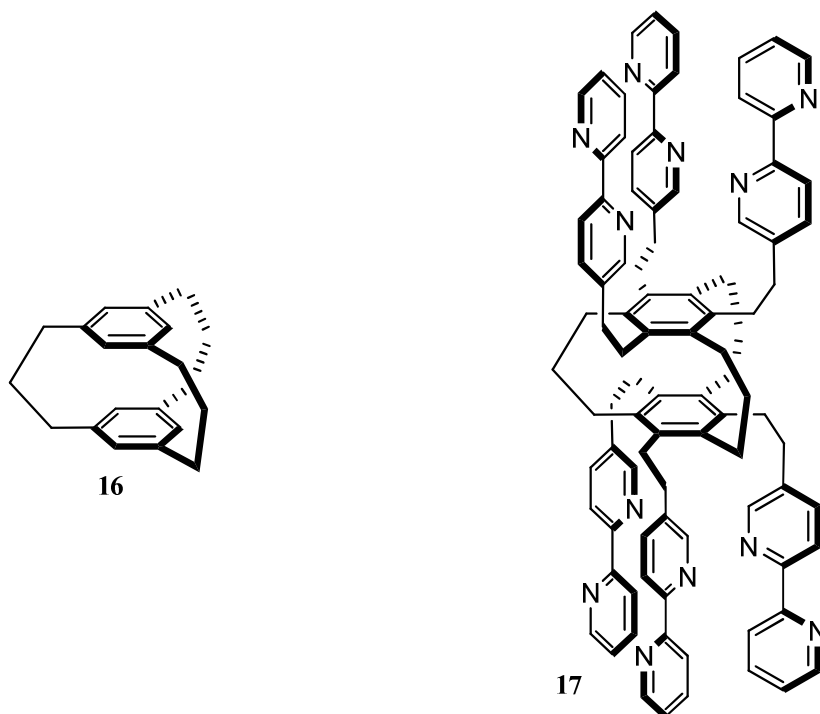


Figure I.7. Structure du $[3_3](1,3,5)$ cyclophane (gauche) et structure de la BHCC-Bpy (droite).

I.3 Objectifs du projet

Le but principal du projet est d'être en mesure de préparer des ligands BHC afin de les complexer avec des métaux de transition. Les métaux qui seront utilisés dans l'étude seront le ruthénium et l'iridium. Par la suite, il sera possible d'étudier les propriétés photophysiques et électroniques des différents complexes. L'obtention des ligands BHCC pose un défi synthétique plus intéressant que les ligands BHCB. En effet, le cyclophane qui est le noyau central du ligand sera non seulement un grand défi de synthèse, mais il jouera un rôle important dans le système électronique du ligand. Le cyclophane permet une communication de part et d'autre du ligand par la proximité des deux systèmes π des cycles aromatiques. De plus, il sera possible d'observer les différents états du matériel, soit sans invité, avec un premier ou un second équivalent d'un invité étant donné que le ligand possède plus d'un site de complexation. La distinction entre ces trois états sera possible par une analyse d'absorption UV-visible ou via la fluorométrie. Les valeurs théoriques de ces mesures ont été évaluées par des calculs DFT/TDDFT en collaboration avec le Dr. Daniel Fortin, permettant aussi d'obtenir les densités des OMFs sur le ligand **17** et ses complexes de ruthénium(II) (Figure I.8).

Pour le ligand **17**, le calcul de la HOMO permet de déterminer qu'elle se situe principalement sur le noyau cyclophane du ligand et la LUMO sur l'une des portions HC (Figure I.8 a). Lorsqu'un équivalent de l'invité est ajouté, les OMFs sont différentes, la HOMO réside sur la portion HC libre alors que la LUMO se situe sur la portion HC qui complexe le ruthénium (Figure I.8 b). Lorsqu'il y a deux équivalents de l'invité qui sont complexés, la HOMO se situe principalement sur le noyau du cyclophane et la LUMO sera dégénérée avec la LUMO⁻¹ (Figure I.8 c) seulement dans le cas où les deux invités sont identiques. La LUMO se situe sur l'une des portion HC puis la LUMO⁻¹ se situe sur la portion HC opposée. Sans invité (dans ce cas, le Ru²⁺), les prédictions indiquent une absorption dans l'UV. Lorsque un invité est alors ajouté, les prédictions indiquent que le complexe va absorber dans l'IR et avec l'ajout d'un second, ce nouveau complexe absorbera dans le visible.

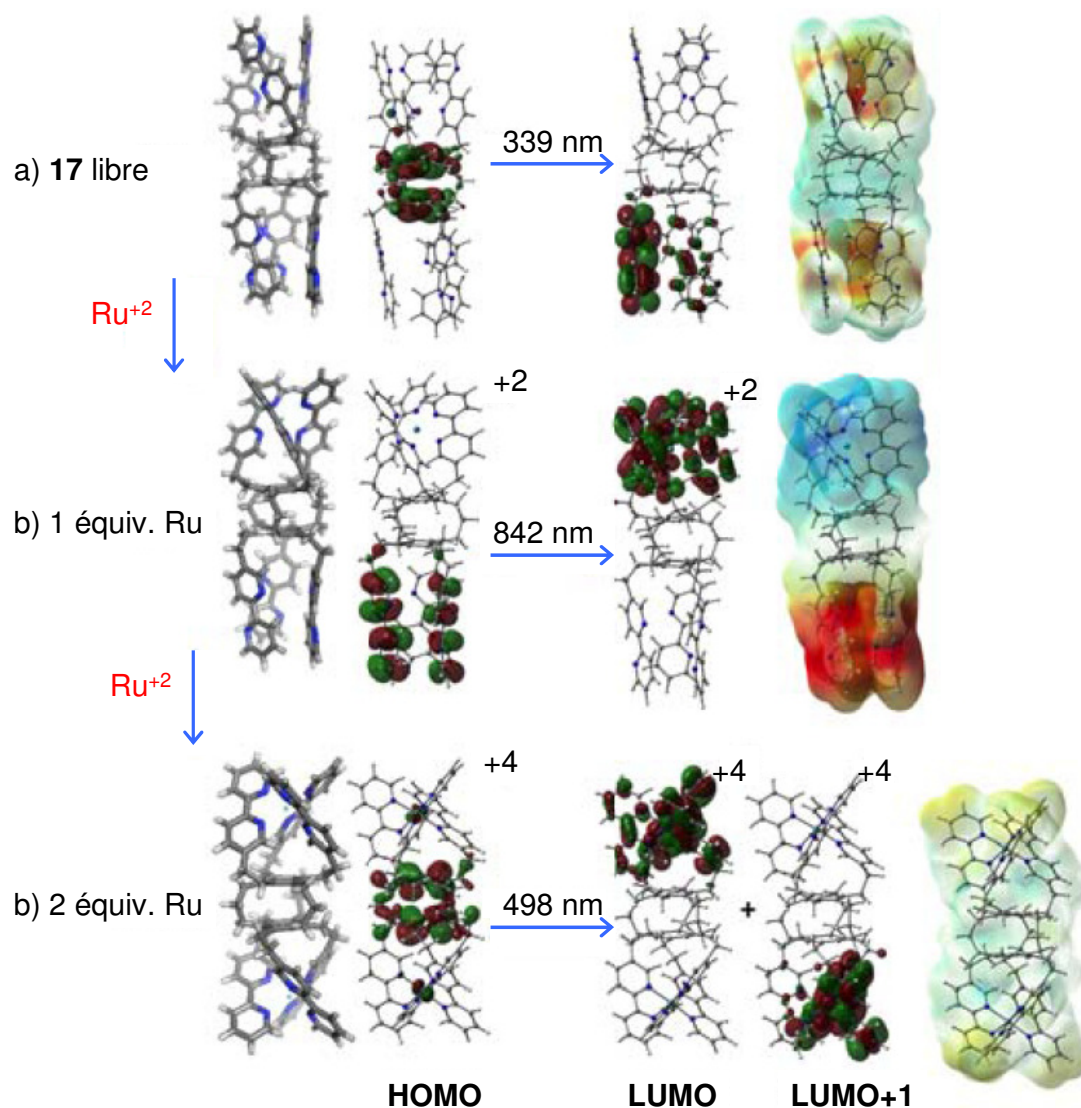


Figure I.8. OMF sur a) le ligand BHBC-BPy, b) avec 1 équiv. et c) 2 équiv. de Ru.

I.4 Choix des cibles synthétiques

Le choix de concentrer les efforts de synthèse sur le noyau cyclophane et sur les ligands BHCC résulte principalement du défi de synthèse de l'unité cyclophane par rapport au noyau benzène des analogues BHCB.

I.4.1. Définition d'un cyclophane

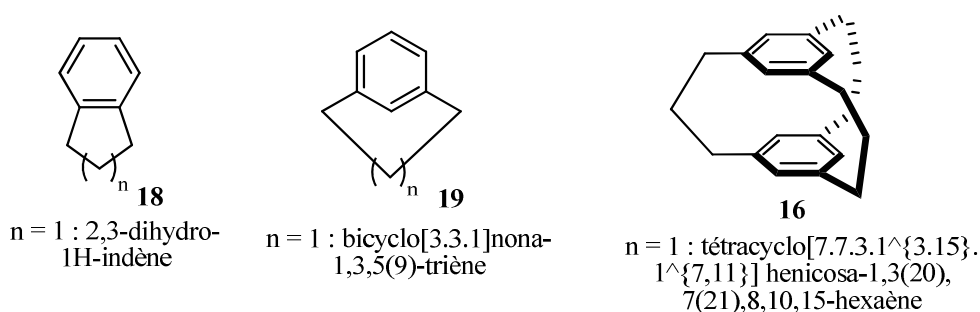


Figure I.9. Structures de différents hydrocarbures.

Typiquement, un composé nommé cyclophane est un hydrocarbure constitué d'au moins un cycle aromatique et d'une chaîne aliphatique reliant deux positions non adjacentes. Par exemple, le composé **18** n'est pas considéré comme un cyclophane, alors que **19** et **16** sont des cyclophanes (Figure I.9).

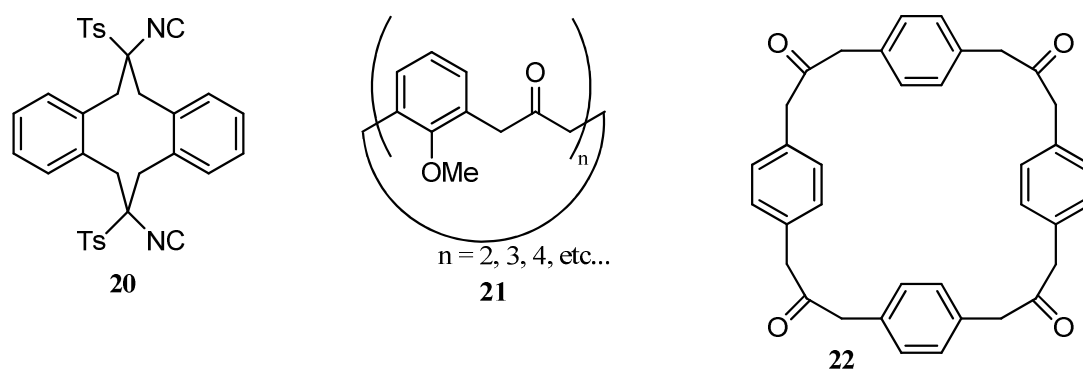


Figure I.10. Exemples de structure de cyclophanes *ortho* (gauche), *méta* (milieu) et *para* (droite).

La liste des structures de cyclophane ne se limitent pas qu'aux structures illustrées ci-haut. En effet, il existe plusieurs types de cyclophanes, soit les cyclophanes multipontés, *ortho*, *meta*, *para* (Figure I.10).¹¹ Les cyclophanes qui possèdent une ou deux chaînes pontantes seront classés selon la position de

ces chaînes. Par contre, les cyclophanes *ortho* doivent relier plus d'un cycle aromatique et les chaînes pontantes doivent être suffisamment longues (minimum 1 atome par chaîne) tel l'exemple de **20** d'un *ortho*-cyclophane.¹²

Les *meta* et *para*-cyclophanes font partie de ce type de molécules les plus rapportées dans la littérature.¹³ Les bras des *méta*-cyclophanes sont positionnés en *méta* l'un de l'autre, tel la structure **21**,^{13a,13b} et lorsque la chaîne séparant les aryles est d'un seul carbone, ces composés font partie d'une sous catégorie appelée calixarène tel **23**.¹¹ Ils sont utilisés en chimie supramoléculaire pour leur cavité en forme de cône. Le site de complexation se trouve dans le centre de cette cavité (Figure I.11).

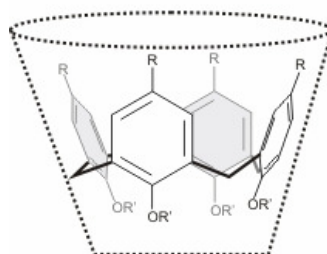


Figure I.11. Schéma du calixarène **23**.

On compte aussi les *para*-cyclophanes tel l'exemple de **22**, les chaînes pontantes sont disposées en position *para* sur le cycle aromatique.^{13a} Finalement les cyclophanes multipontés sont les cyclophanes qui possèdent plus de deux chaînes pontantes entre les cycles aromatiques. Le cyclophane **16** en est un exemple, cependant différents exemples de cyclophanes comportant 4, 5 ou 6 chaînes pontantes ont été rapportés dans la littérature.¹⁴ Ces cyclophanes sont obtenus par l'ajout subséquent des chaînes pontantes sur **16** (Schéma I.4).^{14b}

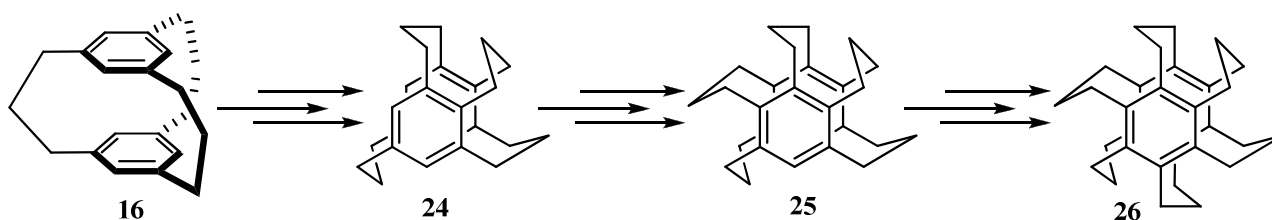


Schéma I.4.

Malgré que les exemples présentés ci-dessus démontrent que la chaîne pontante soit de trois atomes de carbones (à l'exception du calixarène de la figure I.11 qui possède une chaîne d'un seul carbone), les

cyclophanes ne s'y limitent pas. En effet, il est possible d'avoir des chaînes pontantes plus longues et même d'avoir des hétéroatomes inclus tel que démontré par **27** ou encore une chaîne plus courte tel **28** (Figure I.12).¹⁵ Il est même possible de préparer des cyclophanes qui ne seront pas symétriques (*e.g.* longueur de chaîne, position sur l'aromatique, type de noyau aromatique comme phényle, naphthyle, décoration sur les noyaux aromatiques), mais ils ne seront pas décrits dans ce document. La symétrie d'un cyclophane provient des précurseurs utilisés et de la façon dont le cyclophane sera formé. De plus, les types de cyclophane existants diffèrent tellement que leur synthèse doit être décrite cas par cas. Par contre, dans le cadre du présent projet, seul le cyclophane du type de **16** sera intéressant puisqu'il permet d'avoir trois sites disposés en *méta* libres pour installer les sites de reconnaissance.

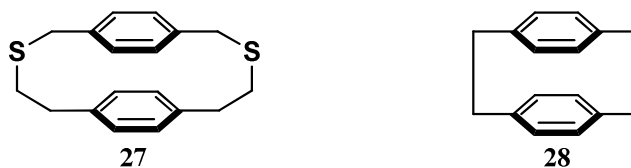


Figure I.12. Autres exemples de structure de cyclophane.

I.4.2. Étude modèle du ligand HC

L'étude du modèle d'un ligand HC a été planifiée afin d'être en mesure d'optimiser les synthèses et ainsi limiter la consommation de matériel nécessitant une longue synthèse coûteuse. Le modèle suivant sera un point de référence afin de comparer les propriétés photophysiques et électroniques avec celles des ligands BHC. Comme il est mentionné dans la section I.1, un ligand HC est une structure qui peut former une demi-cage. Les ligands HC ne sont pas tous formés à partir d'un noyau aromatique, cependant cette étude se concentre sur ceux-ci puisque les ligands HC étudiés ont été formés avec un noyau aromatique.

I.5 Stratégie de formation des ligands HC employés dans la littérature

Plusieurs groupes de recherches ont utilisé des ligands HC afin de complexer différents analytes. Dans la littérature, il y a plusieurs exemples de ligands HC qui possèdent des structures différentes et les méthodes de formation des ligands HC sont toutes aussi différentes que les structures. Cette section se concentre sur les réactions clés de formation du système HC.

I.5.1. Formation du site de reconnaissance sur le ligand HC

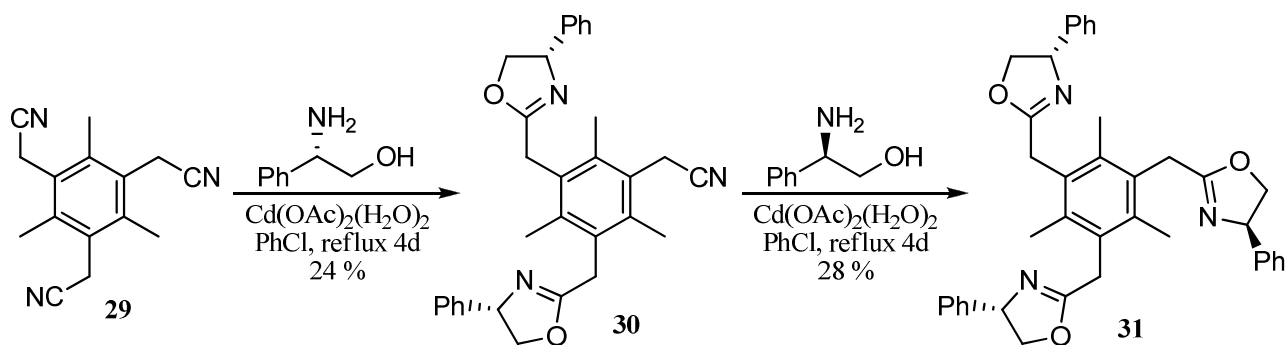


Schéma I.5.

L'une des stratégies est de former le site de reconnaissance directement sur l'HC afin d'obtenir le ligand final. Un exemple de ligand qui a été utilisé pour complexer et extraire des ions ammonium utilise cette stratégie. Le ligand oxazoline **31** a été formé par condensation d'un aminoalcool chiral, le phénylglycinol (l'énantiomère *S* pour la première étape puis le *R* pour la seconde), sur un nitrile (Schéma I.5).¹⁶ Dans cet exemple, cette réaction a été employée en succession avec différents aminoalcools afin de briser la symétrie C_3 du ligand. L'avantage est que cette approche utilise des produits de départ simples ou commerciaux. Par contre, les rendements reportés pour les réactions sont très faibles. De plus, les auteurs affirment que généralement la formation de tris(oxazoline) est préférée sur la formation du mono- ou du bis(oxazoline). Par contre, les auteurs ne fournissent aucunes données ni références pour confirmer cette affirmation. Il a aussi été très difficile d'extraire de l'information utile des références. Dans cette publication, la majorité des références sont des articles qui ont été publiés par les mêmes auteurs. Certaines n'ont que très peu de liens avec ce que les auteurs veulent référer. En plus, les auteurs ne décrivent pas ou ne réfèrent pas à la préparation de l'intermédiaire **29** dans cet article ou dans leurs publications précédentes.

I.5.2. Addition du site de reconnaissance sur un noyau via une réaction de substitution afin de former un ligand HC

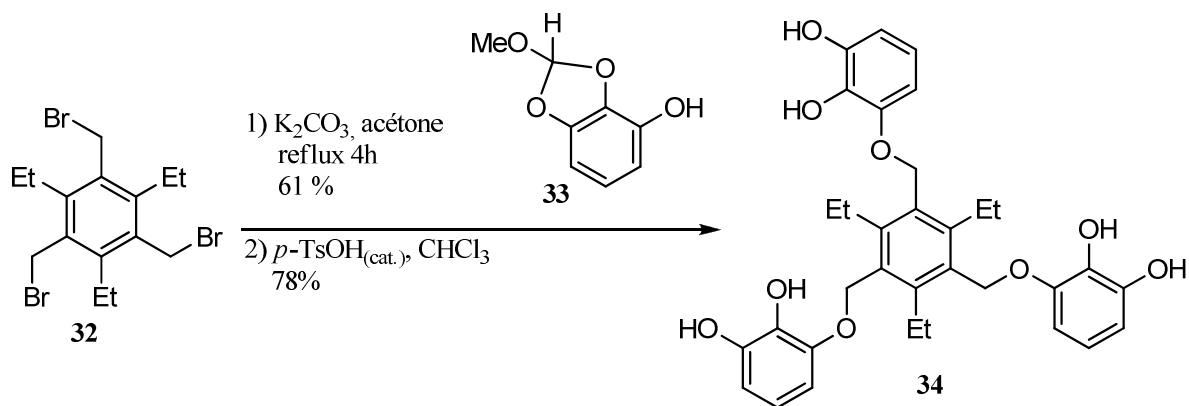


Schéma I.6.

Une autre stratégie employée consiste à préparer les sites de reconnaissance et le noyau aromatique séparément. Puis ces intermédiaires sont connectés ensemble pour former un ligand HC avec une déprotection pour libérer les sites de reconnaissance dans la dernière réaction. Un exemple de préparation d'un récepteur de reconnaissance de saccharides a été décrit dans la littérature.⁴ En effet, **33** a été déprotoné pour faire une attaque nucléophile sur **32** (Schéma I.6). Puis le ligand **34** a été obtenu par la déprotection du diol pour former un ligand HC. Dans la structure du ligand, l'hétéroatome qui a été ajouté était directement utilisé dans la formation du lien C-O du ligand HC. Dans la publication, il n'y a aucune mention de sous-produits obtenus lors de la réaction de formation du ligand HC protégé, mais probablement qu'ils sont des produits d'une et de deux additions du phénolate de **33**. Les sites de reconnaissance sont protégés afin de former le ligand HC, ils doivent donc être déprotégés avant de complexer les saccharides qui sont les analytes du ligand.

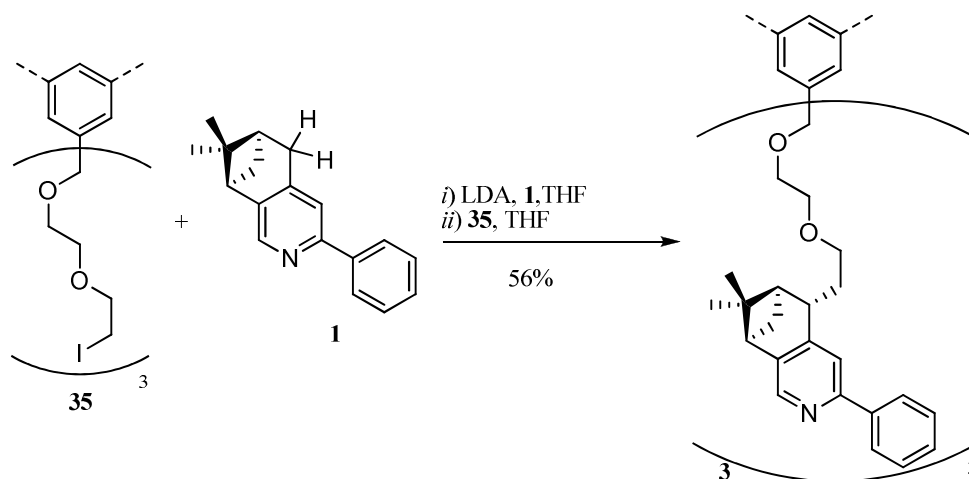


Schéma I.7.

Un autre exemple de formation du ligand HC lors de la réaction finale a été publié par von Zelewsky.² Ces ligands et complexes sont importants pour notre étude. Les propriétés photophysiques de leurs complexes d'iridium ont été utilisés comme point de comparaison avec les nôtres. Les premières étapes de leur synthèse sont la préparation du site de reconnaissance **1** et du noyau **35**. Puis le ligand HC **3** a été formé par alkylation de l'anion de **1** sur **35** (Schéma I.7). Cet anion a été formé par déprotonation de la position benzylique en para sur la pyridine (les protons illustrés sur la structure **1**) avec du LDA. L'avantage de cette procédure est la formation du lien C-C par S_N2 sans l'implication d'un hétéroatome pour former le ligand HC **3**. Par contre, le rendement de la réaction de formation du ligand HC n'est que de 56%. Il n'est pas fait mention de la formation de sous-produits dans la publication, mais probablement qu'il y a des produits qui proviennent d'une mono ou d'une dialkylation de **35** ou encore un mélange diastéréoisomérique du nouveau centre chiral créé.

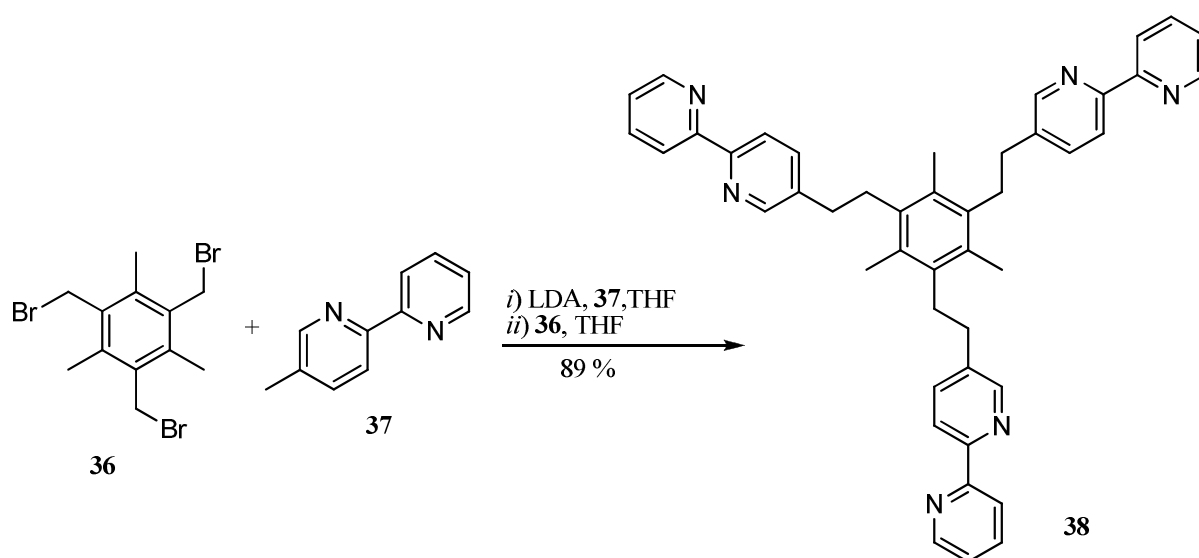


Schéma I.8.

Un dernier exemple dans cette section provient du groupe Bernhard.¹⁷ Les ligands utilisés dans leur étude comporte une grande ressemblance structurelle avec les nôtres. Le bromure **36** et la bipyridine **37** ont été préparés rapidement. Puis, tout comme l'exemple précédent, le groupement méthyle de la bipyridine **37** a été déprotonée avec du LDA et additionné sur le bromure **36**. Le ligand HC **38** a été obtenu dans d'excellents rendements (Schéma I.8). Le ligand résultant a été utilisé pour complexer des métaux de transitions tel le zinc et le ruthénium dans le but d'étudier les propriétés photophysiques. L'avantage de cette procédure provient de la possibilité de varier le site de reconnaissance en couplant avec différentes unités de reconnaissance, dans ce cas-ci, c'est une bipyridine.

I.5.3. Préparation d'un précurseur non HC

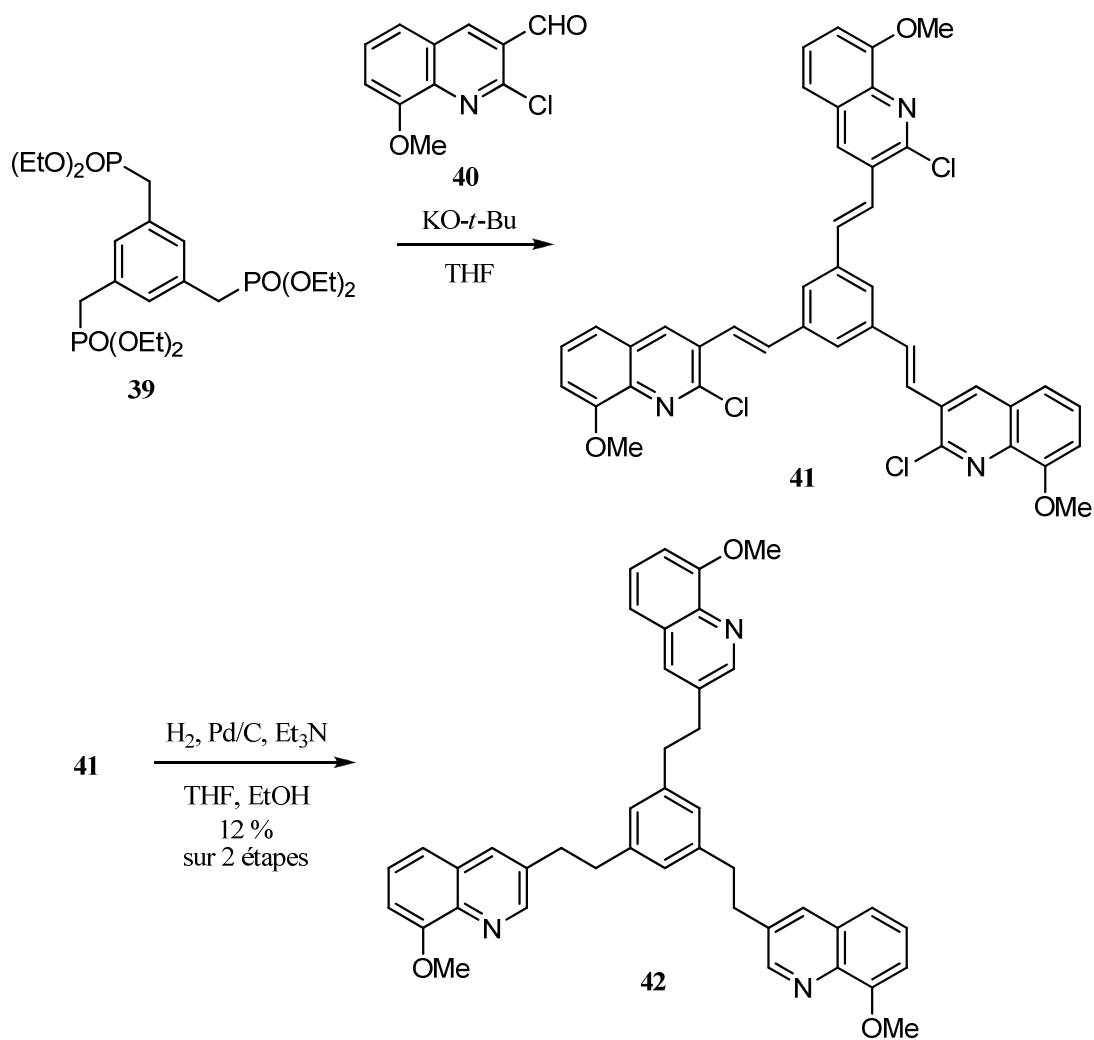


Schéma I.9.

Cette stratégie est quelque peu similaire à la stratégie précédente, mais requiert la réduction de l'insaturation du précurseur du ligand HC. Cette dernière est le résultat de la formation du lien entre le site de reconnaissance et le noyau. L'aldéhyde sur l'unité de reconnaissance **40** servira d'ancrage pour former le ligand HC (Schéma I.9).⁵ Le précurseur **41** a été préparé par une réaction de Wittig entre l'aldéhyde **40** et le phosphonate **39**. Puis l'insaturation ainsi formée a été réduite pour obtenir **42** avec un faible rendement de 12 % pour la séquence des deux réactions. Le ligand HC portant les sites de reconnaissance 8-hydroxyquinoline a été obtenu par déprotection des méthyles. Ce ligand a été utilisé

pour complexer des métaux tel l'aluminium, le gallium et l'indium. L'avantage de cette stratégie est la formation d'un lien C-C entre le site de reconnaissance et le noyau. Dans cet exemple, le rendement de formation du ligand HC est très faible et les auteurs ne mentionnent pas la nature des 88% de produits qui ne sont pas isolés. Il est possible que l'aldéhyde se décompose dans les conditions de réaction. D'autres sous-produits possibles sont des composés de conversion incomplète de **39** avec **40**, dont les trois sites de reconnaissance du précurseur **41** ne sont tous présents.

I.6 Stratégie prévue pour la préparation des ligands HC pour notre étude

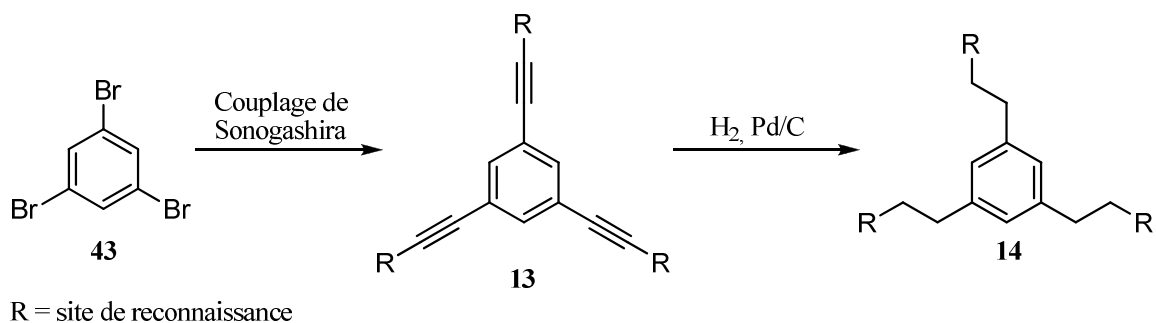


Schéma I.10.

La stratégie qui a été envisagée pour préparer les ligands HC de cette étude est très similaire à la stratégie décrite dans la section I.5.3. Les sites de reconnaissance seront préparés puis seront liés au noyau. La connexion entre le site de reconnaissance et le noyau sera effectuée par un couplage croisé de Sonogashira (Schéma I.10).⁵⁷ Le précurseur **13** ainsi obtenu sera hydrogéné afin d'obtenir le ligand HC **14**. Tout comme les dernières stratégies décrites, les sites de reconnaissances sont modulables puisque ces derniers sont reliés au noyau vers la fin de la synthèse. De façon générale, les couplages croisés sont des réactions dont les rendements sont élevés. L'avantage de notre stratégie de synthèse est l'aspect modulaire des ligands et l'utilisation de couplages croisés tel le couplage de Sonogashira. Les couplages croisés nous permettent d'accéder rapidement et avec des rendements élevés à une multitude de ligands HC. Le chapitre 1 traite de cette partie de la synthèse des différents ligands HC en détail.

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE DES LIGANDS HÉMICAGES

1.1. But de l'étude modèle

Cette partie du projet a été développée dans le but d'optimiser et d'étudier les réactions qui seront utilisées lors de la synthèse des ligands BHC. En utilisant un système plus simple qu'un cyclophane, il sera plus facile de résoudre les problématiques rencontrées lors de la préparation des intermédiaires et des ligands finaux. De plus, puisque la synthèse du noyau cyclophane pose un grand défi en lui-même (voir chapitre 3), il semble plus idéal de travailler initialement sur un système modèle. En plus d'effectuer l'optimisation de la synthèse sur ce système modèle, il servira de point de comparaison des propriétés photophysiques et électroniques. Puis, lorsque ce modèle sera au point, il sera appliqué au noyau cyclophane pour faire la synthèse des différents ligands BHC-cyclophane tels le BHC-cyclophane-BPy **44**.

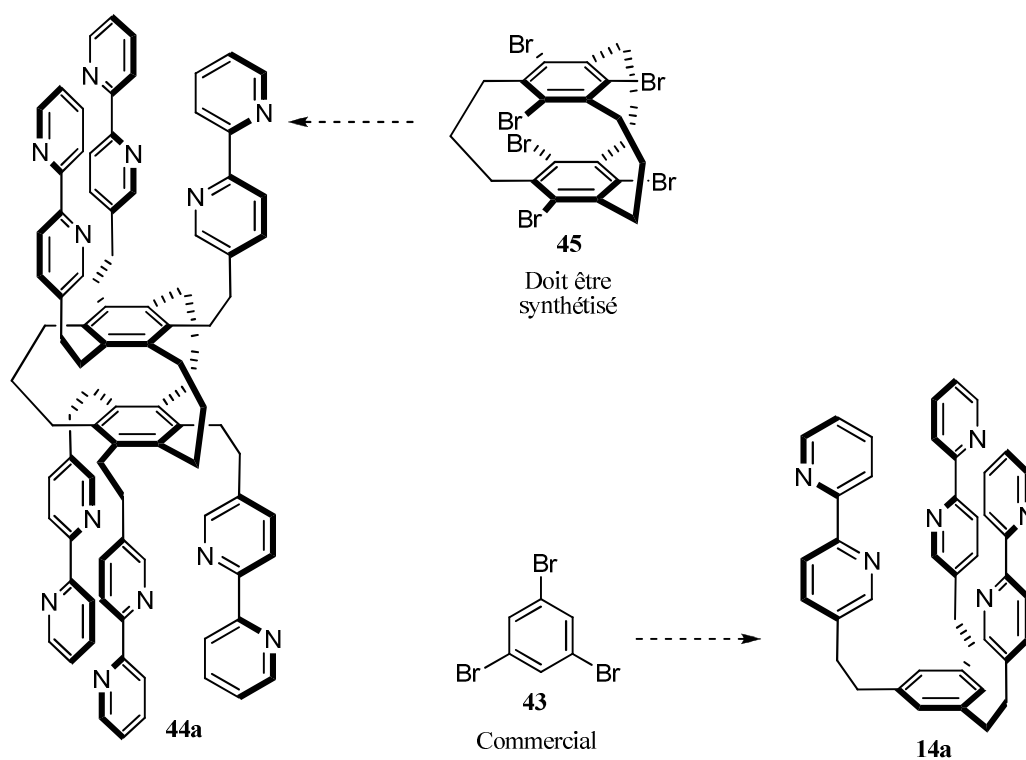


Schéma 1.1.

Ainsi, le point de départ de cette étude sera le tribromure **43**. Ces ligands préparés seront très similaires aux sites de reconnaissance sur le ligand BHC-cyclophane (Schéma 1.1). C'est donc autour de ces derniers que l'étude de la synthèse des ligands HC s'amorcera.

1.2. Plan de synthèse des ligands

Le premier plan de synthèse comprend 5 étapes au total dont 4 linéaires (Schéma 1.2). La planification de cette synthèse permet de modifier le site de reconnaissance vers la fin de la synthèse pour obtenir différents tripods. Dans l'exemple décrit dans le schéma 1.2, le bromure **49** est utilisé pour obtenir le tripod **13a**. À la suite de l'hydrogénation de ce tripod, le ligand HC est obtenu et prêt pour la complexation avec le ruthénium ou l'iridium. La complexation avec un métal et les études de photophysique seront décrites dans le chapitre 2.

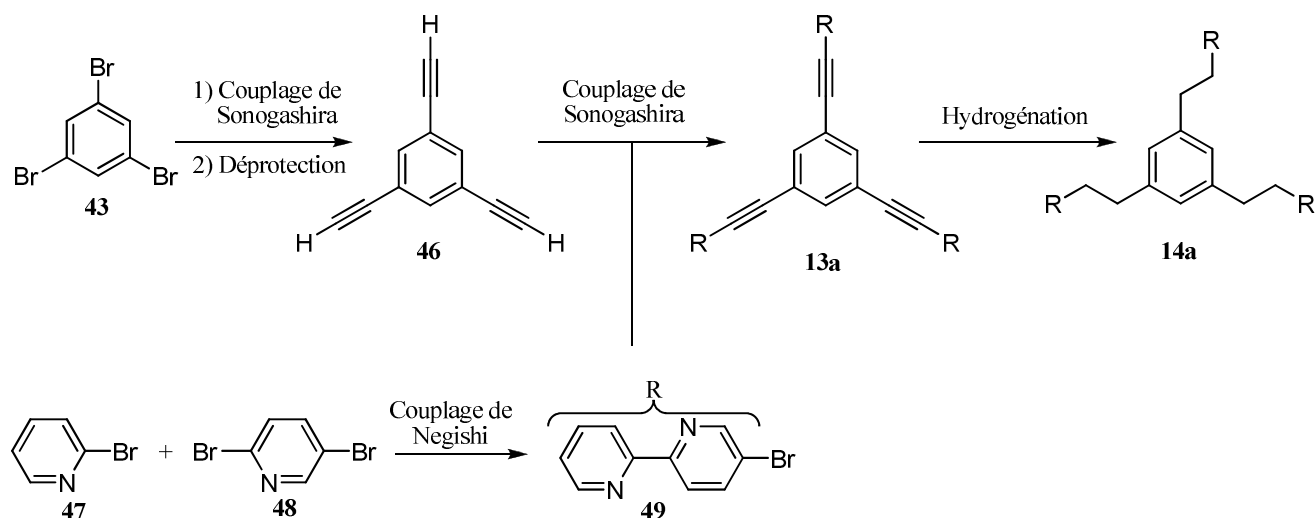


Schéma 1.2.

Les différents précurseurs utilisés seront tous préparés avant de débiter les tests pour former les tripods. Ces composés seront séparés en deux groupes, soit le noyau central et les précurseurs des sites de reconnaissance de l'invité. Dans le cadre de l'étude des ligands HC, l'invité utilisé est un métal de transition.

Cette séparation en deux précurseurs (soit **46** et **49**) dans la synthèse permet l'obtention d'une synthèse divergente des différents ligands HC et BHC. Seul le noyau pour former des ligands HC sera étudié

dans ce chapitre. Les résultats et l'optimisation de la synthèse des ligands HC seront par la suite appliqués à la synthèse des ligands BHC.

1.3. Préparation des précurseurs

Comme précédemment mentionné, les précurseurs ont été séparés en deux groupes. Le groupe des précurseurs des sites de reconnaissance comporte les éléments qui sont directement impliqués dans le site de complexation du métal. Les sites de reconnaissance étudiés sont principalement des bipyridines et des phénylpyridines. Ce groupe ne se limite pas seulement à ces éléments (Figure 1.1). Il est possible d'y inclure des phényltriazoles (où R est un groupement alkyle ou benzyle qui ne participe pas dans la complexation) et d'autres types d'hétérocycles, cependant ces structures ne sont pas étudiées au cours de ce projet.

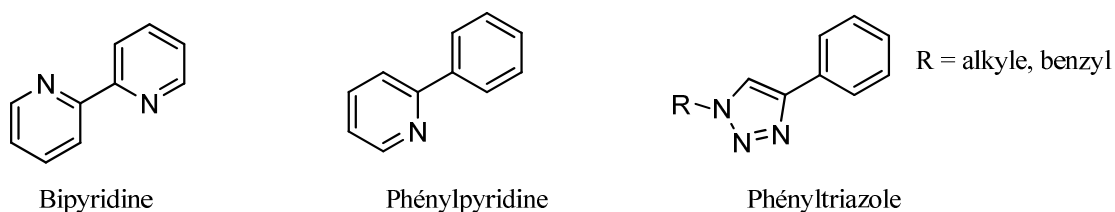


Figure 1.1. Différents sites de reconnaissance potentiels pour la complexation de métaux.

Le groupe des précurseurs noyaux quant à lui englobe le noyau aromatique des différents types de structures (Figure 1.2). Dans le cas des ligands HC, le noyau est schématisé par le phényle **50** où les sites de complexation seront rattachés aux positions 1, 3 et 5. De façon similaire, la série de ligands BHCC possède une architecture 1, 3, 5 contrainte par la structure du [3₃](1,3,5)cyclophane **51** (voir chapitre 3). Pour les ligands BHCB, ces sites de complexation seront installés sur chacune des positions du phényle **52** (voir chapitre 4).

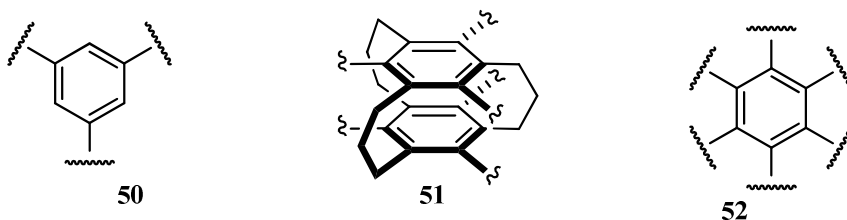


Figure 1.2. Les différents types de noyaux aromatiques utilisés.

1.3.1. Préparation des précurseurs des sites de reconnaissances

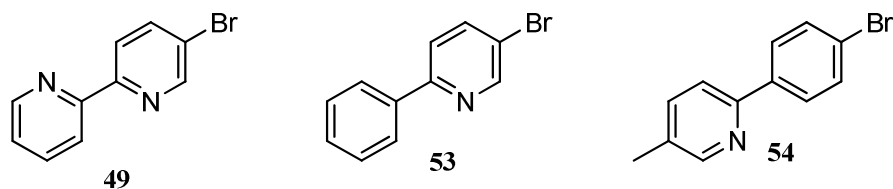


Figure 1.3. Les différents précurseurs bromures.

Les bromures **49** et **53** seront tous les deux préparés de façon similaire dans des conditions de couplage de Negishi.¹⁸ Par contre, le bromure **54** sera préparé dans des conditions de réaction de Kröhnke.¹⁹ Les premiers bromures (**49** et **53**) ont été synthétisés à partir d'un même produit de départ commercial : le 2,5-dibromopyridine **48** (Schéma 1.3). Lors du couplage de Negishi, le zincate est formé *in situ* sur le bromoaryle (**47** ou **55**) via l'organolithien. La solution du zincate est ajoutée à la 2,5-dibromopyridine **48** pour l'obtention du couplage en position 2, car cette position est la plus activée.⁵⁸

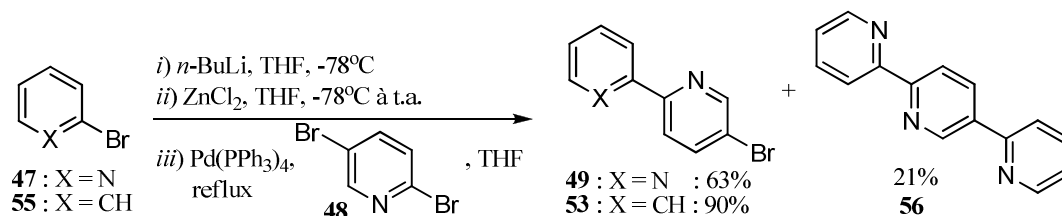


Schéma 1.3.

Dans le couplage croisé avec le bromobenzène, un seul produit est observé, soit le bromure **53** tel qu'attendu. Aucun produit de couplage sur le brome en position 5 de **48** n'est observé. Cependant, deux produits sont observés dans le couplage croisé avec la 2-bromopyridine, soit 63% du bromure **49** et 21% de la terpyridine **56**. Ce produit provient d'une réaction sur le bromure de **49**. Une solution alternative pour synthétiser **49** devra être étudiée. Pour améliorer la chimiosélectivité ainsi que le rendement de la réaction, la position 2 de **48** doit être plus activée.

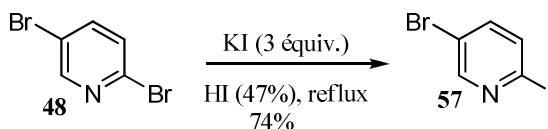


Schéma 1.4.

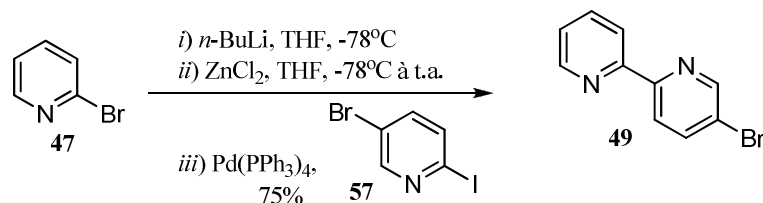


Schéma 1.5.

Pour rendre le lien carbone halogène plus faible, donc plus activé, le brome sera remplacé par un iode. L'iodure **57** est formé par substitution nucléophile d'un excès de KI sur **48** (Schéma 1.4).⁵⁶ Donc le couplage de Negishi a été à nouveau tenté, mais en remplaçant **48** par **57** (Schéma 1.5). Une fois la purification de la réaction complétée, le résultat observé étant celui attendu, seule la bromobipyridine **49** a été obtenue. Bien que le rendement global de formation de **49** est similaire pour les deux voies de préparation (63 % via **48**; 55 % pour deux étapes via **57**), il existe un avantage majeur pour la voie qui passe par l'iodure **57** puisque la purification de la réaction est beaucoup plus facile et le sous produit **56** n'est pas observé.

Structurellement, le bromure **54** est similaire à la phénylpyridine **53**, mais dans le cas de **54**, l'azote est sur le cycle aromatique le plus éloigné du bromure (Figure 1.3). La préparation de ce site de reconnaissance peut s'effectuer par un couplage de Negishi. Cependant il est possible d'obtenir la même phénylpyridine en utilisant des réactifs moins coûteux avec une condensation de Kröhnke.¹⁹ Dans la réaction de Kröhnke, lorsque l'acroléine est utilisée, des faibles rendements sont généralement observés. Par contre, ce problème n'est pas observé lorsque la méthacroléine est utilisée. En utilisant la méthacroléine dans la condensation de Kröhnke, un groupement méthyle est ajouté sur la pyridine (Schéma 1.6). L'ajout de ce méthyle sur le ligand ne devrait pas influencer la complexation des métaux ni influencer grandement les propriétés photo-physiques.

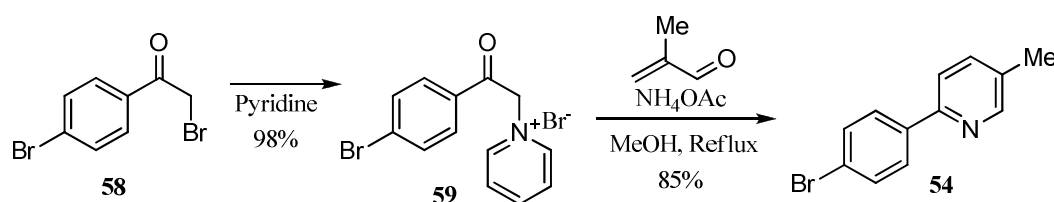


Schéma 1.6.

La synthèse du bromure **54** est décrite au Schéma 1.6. La dibromoacétophénone **58** est additionnée lentement dans la pyridine pour former le sel de pyridinium **59**. Ce sel et la méthacroléine sont soumis aux conditions de réaction de Kröhnke pour former le bromure **54** (Schéma 1.6). Cette réaction a été tentée à quelques reprises. Lorsque la réaction est effectuée sur une petite échelle (4g du sel **59** ou moins), il ne semble pas y avoir de problème lors de l'ajout des produits et du solvant. À cette échelle, les rendements sont excellents. Sur un essai à plus grande échelle (18g du pyridinium **59**), la solution se réchauffe lorsque le solvant de la réaction, le méthanol, est ajouté au mélange de produit.

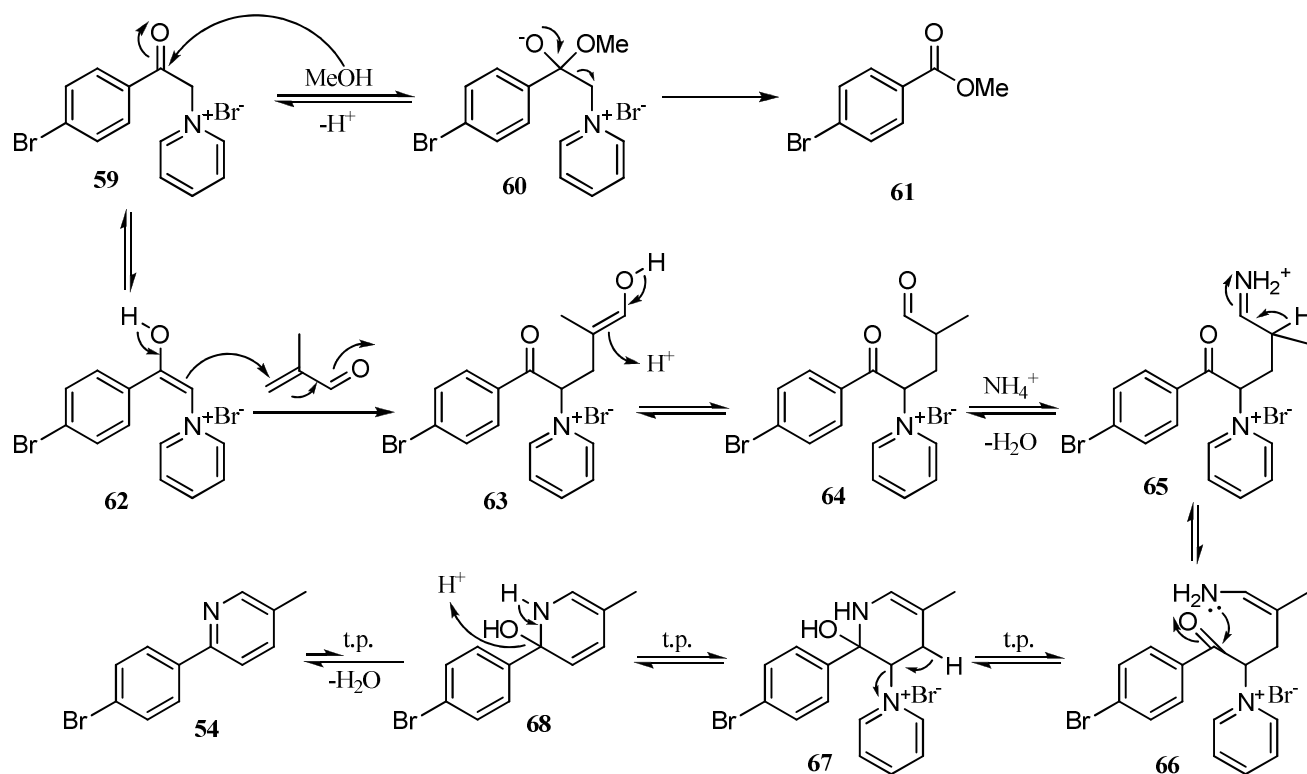


Schéma 1.7.

Puisque cette réaction sera chauffée à reflux par la suite, aucune précaution n'a été prise. Par contre une fois la réaction (sur une échelle de 18 g) terminée et extraite, un mélange de produits est observé. Après purification, 41% de **54** est récupéré avec 35% de *p*-bromobenzoate de méthyle (**61**) dont l'identité fut confirmée par cristallographie (Figure 1.4). En analysant plus en détail les différents spectres de **54** obtenu précédemment (dans les réactions sur une échelle de moins de 4 g), il a été possible d'observer **61** en faible trace dans les spectres RMN ¹H. La formation de ce produit a été une forte surprise.

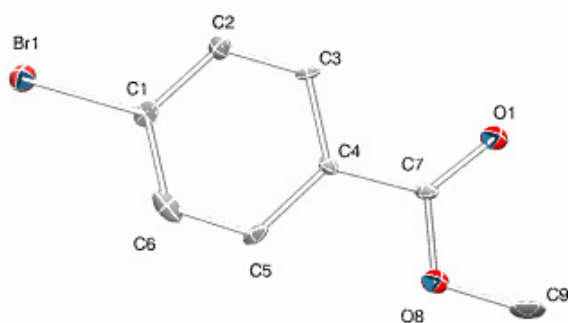


Figure 1.4. Structure de **61**, obtenue par rayon X.

Ce produit provient probablement d'une attaque du méthanol sur le sel de pyridinium **59** pour éliminer un ylure (Schéma 1.7). L'addition des produits a été effectuée dans un bain de glace pour prévenir le réchauffement de la solution à l'addition des réactifs. Par contre, cela ne semble pas être la source de cette problématique puisqu'un essai a démontré que l'ester **61** est encore observé en grande quantité.

À ce point, les trois bromures nécessaires pour la préparation des tripods et des ligands HC ont été obtenus dans d'excellents rendements. Ils ont donc été entreposés pour être utilisés plus tard dans les synthèses. La préparation du dernier précurseur nécessaire à la synthèse des tripods a été débutée.

1.3.2. Préparation du précurseur du noyau du ligand HC

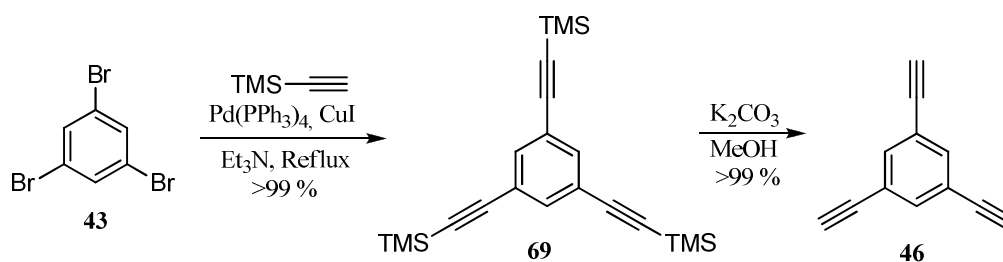


Schéma 1.8.

Contrairement aux précurseurs précédents, la préparation du trialcyne **46** s'est déroulée sans difficulté. Le tribromure **43** a été soumis à des conditions de couplage de Sonogashira avec le TMSA pour l'obtention du trialcyne protégé **69**. Puis ce dernier a été traité avec le K_2CO_3 dans le méthanol pour retirer le groupement protecteur TMS et obtenir rapidement le trialcyne **46** (Schéma 1.8).

1.4. Préparation des premiers tripods et optimisation du couplage de Sonogashira

1.4.1. Synthèse des tripods

Avec ces précurseurs en main, le couplage de Sonogashira a été effectué pour obtenir les premiers tripods (Schéma 1.9). Ainsi, le trialcyne **46** et le bromure **49** ont été soumis aux conditions de couplage de Sonogashira pour obtenir le tripod **13a** avec de faibles rendements allant de 0 à 32%. Dans ces expériences, de 28 à 78% du bromure de départ a été récupéré. Le couplage a été alors tenté avec le bromure **53**. Les résultats furent presque aussi médiocres car le tripod **13b** fut obtenu dans des rendements situés entre 0 et 46%. Dans ce cas, le bromure **53** de départ fut également récupéré entre 17 et 72%. Bien que chacune des expériences ait été effectuée avec la plus grande minutie, les résultats n'étaient pas du tout reproductibles. Il était impossible de reproduire les meilleurs ou les pires rendements. Donc pour tenter d'éliminer cette problématique, il a fallu étudier ces réactions en profondeur.

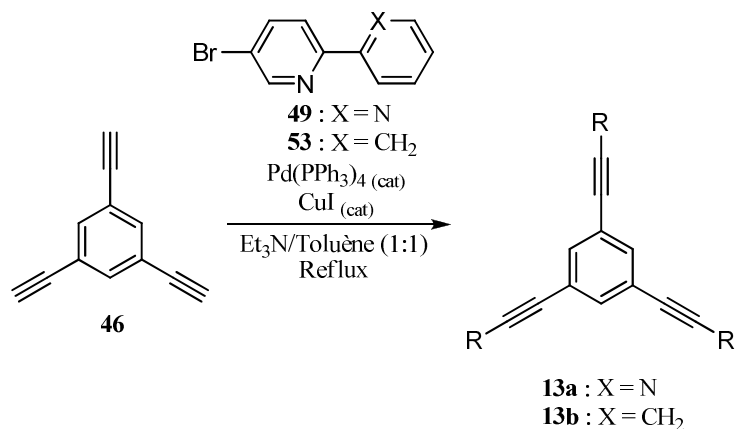


Schéma 1.9.

Dans ces couplages, seulement le Pd(PPh₃)₄ (0.07 équiv.) est utilisé comme catalyseur. Pour tenter d'optimiser la réaction, deux modifications ont premièrement été effectuées : 0.08 équiv. de CuI (recrystallisé) a été ajouté et la quantité de Pd(PPh₃)₄ a été augmenté de 0.07 à 0.16 équivalent. Cependant, les résultats obtenus ne sont guère mieux. Les rendements sont similaires à ceux observés sans l'ajout du CuI et les résultats sont encore peu reproductibles (Tableau 1.1).

Tableau 1.1. Modification des conditions de Sonogashira^a.

Entrée	Bromure utilisé	Pd(PPh ₃) ₄ (équiv.)	CuI (équiv.)	Rendement isolé (%)
1	49	0.07	Aucun	0 – 22 ^b
2	49	0.16	0.08	31 – 46 ^b
3	53	0.07	Aucun	0 – 46 ^c

a) Conditions : **46** (1.00 équiv.); bromure (3.02 équiv.); Et₃N/Toluène (1:1, 0.01M) , 20 h à reflux.

b) Expérience répétée à deux reprises. c) Expérience répétée à trois reprises

1.4.2. Optimisation et étude du couplage de Sonogashira

Pour tenter d'obtenir les tripods en plus grande quantité et avec de meilleurs rendements pour le couplage de Sonogashira, une brève étude des catalyseurs a été effectuée. Cette étude fut conduite à l'aide d'un appareil HPLC couplé à un détecteur UV à barrette de diodes (HPLC : HP 1100, colonne : Phenomenex Luna, 5 micron, silica (2), 100 Å) pour faire le suivi de réaction et calculer les conversions approximatives.

Tableau 1.2. Optimisation du système de catalyseur du couplage de Sonogashira^a.

Entrée	Source de Pd ^b	Additifs (équiv.)	Résultats ^d
1	Pd(PPh ₃) ₄ ^c	Aucun	Aucune conversion
2	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	Aucun	Aucune conversion
3	Pd(dppf) ₂	<i>t</i> -Bu ₃ P-HBF ₄ (0.3) <i>i</i> -Pr ₂ NH (0.3)	Trace de 13a
4	Pd(OAc) ₂	<i>t</i> -Bu ₃ P-HBF ₄ (0.3) <i>i</i> -Pr ₂ NH (0.3)	50% conversion

a) Conditions : **46** (1.00 équiv.); **49** (3.02 équiv.); CuI (0.08 équiv.); Et₃N/Toluène (1:1, 0.01M), 20 h à reflux. b) 0.15 équiv. utilisé. c) Préparé dans le laboratoire. d) Conversion calculée par HPLC.

Il a été difficile de calculer avec précision les conversions puisque certains pics d'absorption des réactifs (particulièrement **46**) sont superposés avec ceux du toluène (utilisé dans la phase mobile avec le THF) Bien qu'un blanc du solvant ait été pris avant chaque chromatographie, les résultats demeurent

variables, mais cette faible précision est tout de même suffisante pour l'étude. Il est en effet possible d'observer si le produit est formé ou non. Les conditions testées sont identiques pour chacune des 4 expériences, mis à part le système de catalyseurs utilisés. À la lumière de ces résultats (Tableau 1.2), seule l'entrée 4 est encourageante, mais la conversion reste tout de même faible. Cette optimisation n'a pas été plus étudié puisqu'une solution alternative a été développée en même temps.

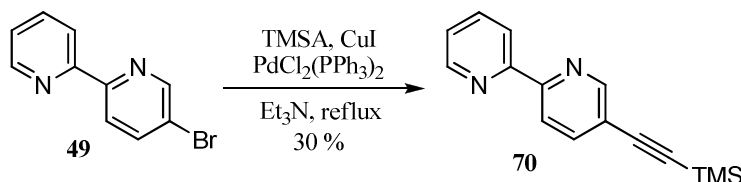


Schéma 1.10.

En parallèle, une expérience a été effectuée pour tenter de voir si le problème de de couplage de Sonogashira est l'insertion oxydante du palladium sur **49**. Ce bromure a été soumis à des conditions de couplage de Sonogashira en utilisant le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.16 équiv.), le CuI (0.08 équiv.) et le TMSA (1.25 équiv.) utilisé comme substrat alcyne (Schéma 1.10). Les rendements varient entre 30 et 38%. Ces conditions ont aussi été appliquées au bromure **53** et le rendement est de 68%. Quoique supérieur, ce rendement demeure tout de même faible. Ces résultats révèlent que dans ces conditions, le couplage est peu efficace et dans certains cas, une portion du produit de départ est récupérée.

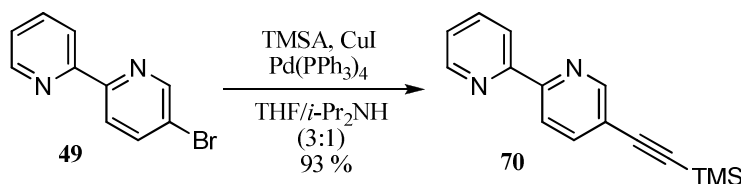


Schéma 1.11.

En effectuant une recherche dans la littérature, une publication²⁰ propose la synthèse de l'alcyne **70** dans des conditions similaires, mais en utilisant un mélange de solvants différent : THF/*i*-Pr₂NH (3:1) au lieu d'un mélange de toluène/Et₃N (1:1). De plus, la réaction est laissée à température ambiante au lieu d'être chauffée à reflux. Habituellement, lorsqu'on essaie de reproduire les résultats d'une publication, on utilise les mêmes conditions que celles inscrites. Cependant par inadvertance, le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ a été utilisé au lieu du $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, tel qu'indiqué (Schéma 1.11). Le rendement obtenu est

excellent : 93%, ce qui est même plus élevé (5%) que le rendement reporté dans la publication originale.

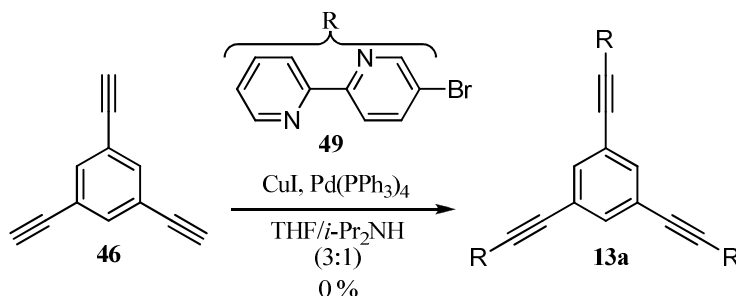


Schéma 1.12.

Maintenant que le couplage de Sonogashira fonctionne bien, ces conditions gagnantes furent appliquées au trialcyne **46** et au bromure **49** pour obtenir le tripode **13a** (Schéma 1.12). Malheureusement, les résultats obtenus n'étaient pas ceux espérés. Après deux jours de réaction, il n'y avait toujours aucune trace de produit désiré et seulement les produits de départ étaient observés par CCM.

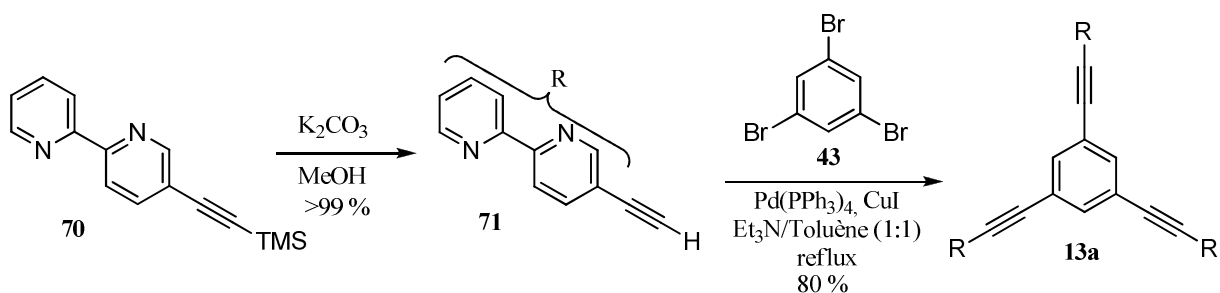


Schéma 1.13.

Malgré le fait que cette expérience (Schéma 1.12) n'ait pas été fructueuse, les derniers résultats ont ouvert une piste vers une solution alternative. Comme démontré précédemment, le triple couplage de Sonogashira avec le TMSA sur le tribromobenzène fonctionne très bien (Schéma 1.7). Si le TMSA est remplacé par un autre alcyne, tel l'alcyne **71**, il serait donc possible d'obtenir directement les tripods désirés. Pour l'obtention de tripod **13a**, deux conditions ont été essayées : l'une utilisant le système de solvant THF/*i*-Pr₂NH (3:1) et l'autre utilisant Et₃N/toluène (1:1). En utilisant le premier système de solvant (THF/*i*-Pr₂NH), aucune conversion n'a eu lieu, tandis que le second système de solvants (Et₃N/toluène) fonctionne bien (Schéma 1.13). L'un des plus grands défis de cette réaction une fois terminée demeure la purification du tripod. Ce dernier possède une très bonne affinité pour les poudres

utilisées en purification (silice, alumine, Célite®). Cette affinité rend la longue purification plus laborieuse encore.

Tableau 1.3. Tableau résumé des voies de synthèse du tripod **13a**.

Voie de synthèse	Nombre d'étapes (linéaires)	Meilleur rendement (%)	Commentaire
Première	5 (3)	22	Réactions non reproductibles
Seconde	5 (5)	80	Réactions reproductibles

Ces résultats démontrent que cette voie de synthèse (Schéma 1.13) est supérieure à la première voie décrite dans la section 1.4.1 (Tableau 1.3). Par contre, de nouveaux précurseurs devront être préparés. Pour les précurseurs des noyaux, les bromures seront utilisés à la place des alcynes déprotégés. Par exemple, le bromure **43** sera utilisé comme précurseur du noyau à la place de l'alcyne **46**. Dans le cas du précurseur noyau HC, le bromure **43** proviendra d'une source commerciale. Puisque l'alcyne ne sera plus sur les précurseurs noyaux, ils devront être installés sur les précurseurs biaryles pour l'obtention de composés similaires à l'alcyne **71**. Leurs préparations seront décrites dans les prochaines sections. Pour l'instant, la synthèse afin d'obtenir le premier ligand HC est poursuivie.

1.5. Hydrogénation des intermédiaires tripods pour obtenir des ligands HC

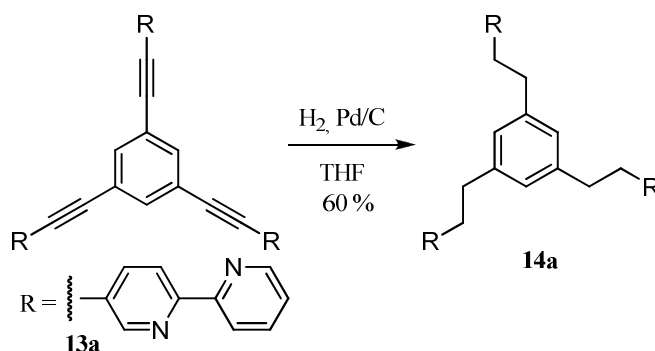


Schéma 1.14.

Maintenant que la voie de synthèse du tripod **13a** est optimisée et surtout qu'il a été obtenu en quantité suffisante pour terminer la synthèse du ligand HC **14a**, le tripod **13a** a été soumis à des conditions

d'hydrogénation classiques, c'est-à-dire, le produit est solubilisé dans le MeOH avec une suspension de palladium sur charbon activé sous atmosphère d'hydrogène avec un ballon. Par contre, **13a** ne semble pas se dissoudre à l'ajout du méthanol. Malgré ce fait, la réaction fut tentée en espérant que **13a** ait une solubilité partielle dans le méthanol suffisante pour pouvoir être hydrogéné. Une fois la réaction filtrée et évaporée, seul le tripod de départ **13a** est observé. Lors de l'optimisation du couplage de Sonogashira, il avait été observé que ce tripod était bien soluble dans le THF.

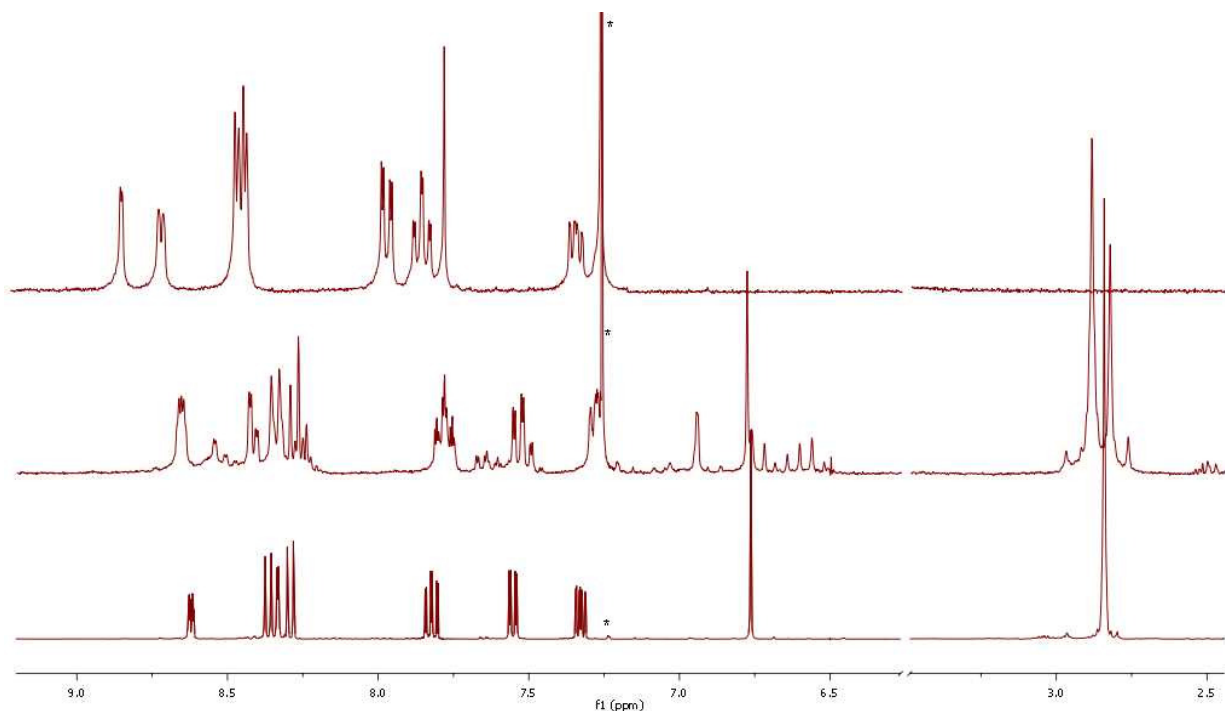


Figure 1.5. Suivi de l'hydrogénation par RMN ^1H : Spectre RMN du tripod **13a** (haut), le suivi après 24 h de la réaction (milieu) et le HC **14a** après 72h (bas); * Représente le CHCl_3 résiduel du CDCl_3 ; spectres complets en annexe 1.

Le précurseur de ce ligand HC (Figure 1.5 (haut)) a été soumis de nouveau aux conditions d'hydrogénation en utilisant le THF comme solvant de réaction (Schéma 1.14). La réaction a été agitée durant 24 h à température ambiante et suivie par RMN ^1H (Figure 1.5 (milieu)). Dans ce spectre, il y a plusieurs signaux, dont l'apparition des signaux entre 5 et 6 ppm indiquant qu'il y avait plusieurs intermédiaires d'alcènes en solution. Pour les buts visés dans cette étude, ils ne seront pas identifiés. Le mélange obtenu a été soumis de nouveau aux conditions réactionnelles d'hydrogénation et agité cette fois pendant 48 h à température ambiante. Le ballon d'hydrogène est remplacé après 24 h pour s'assurer que la réaction reste sous atmosphère d'hydrogène. La réaction est suivie par RMN ^1H (Figure 1.5 (bas))

permettant d'observer la disparition des signaux entre 5 et 6 ppm et l'apparition de nouveaux signaux entre 2.5 et 3 ppm signifiant que les alcynes ont été hydrogénés et qu'un système aliphatique est obtenu. Seulement le ligand HC désiré est observé, dans une excellente pureté. Le ligand HC **14a** est prêt pour l'étape de complexation, elle sera décrite dans le chapitre 2.

1.6. Préparation des ligands HC portant des unités phénylpyridine

1.6.1. Préparation des précurseurs

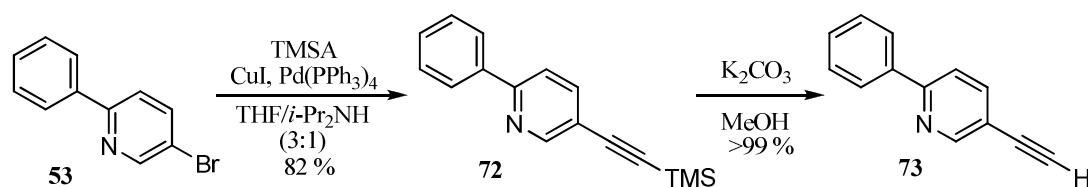


Schéma 1.15.

L'optimisation de la synthèse des ligands HC ayant été effectuée avec succès sur l'un des composés modèles, cette méthodologie gagnante peut ensuite être appliquée sur les bromures **53** et **54**. Le précurseur pour le noyau des HC est le bromure commercial **43**. Il reste donc à préparer les alcynes pour faire le couplage de Sonogashira sur ce bromure **43**. Dans le cas du couplage de Sonogashira entre le bromure **53** et TMSA, l'alcyne protégé **72** est obtenu avec un excellent rendement. L'intermédiaire **73** a été obtenu quantitativement après déprotection (Schéma 1.15). Lorsque les conditions de couplage de Sonogashira ont été appliquées au bromure **54**, aucune réaction ne s'est produite comme observé par CCM et GCMS. Par contre, lorsque les conditions de couplage de Sonogashira similaires à la synthèse de l'alcyne **69** ou au tripod **13a** ont été employées, l'alcyne protégé **74** est obtenu avec d'excellents rendements. Cet alcyne est déprotégé pour obtenir le précurseur **75** quantitativement (Schéma 1.16).

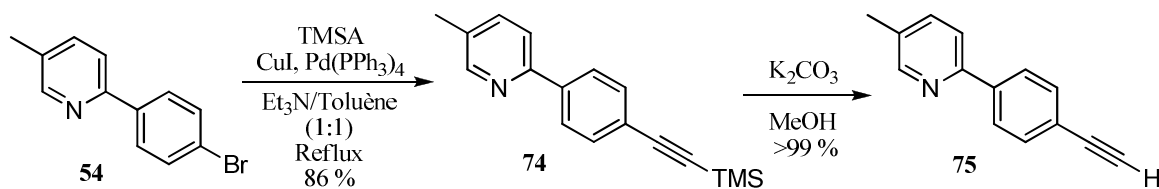


Schéma 1.16.

1.6.2. Préparation des ligands HC

Finalement, avec ces deux nouveaux alcynes (**75** et **73**) en main, les tripods **13b** et **13c** sont préparés comme décrit avec le tripod **13a**. Ces derniers sont ensuite hydrogénés pour l'obtention des ligands HC **13b** et **13c** avec d'excellents rendements (Schéma 1.17). Les ligands HC ont été entreposés jusqu'à leur complexation décrite dans le chapitre 2.

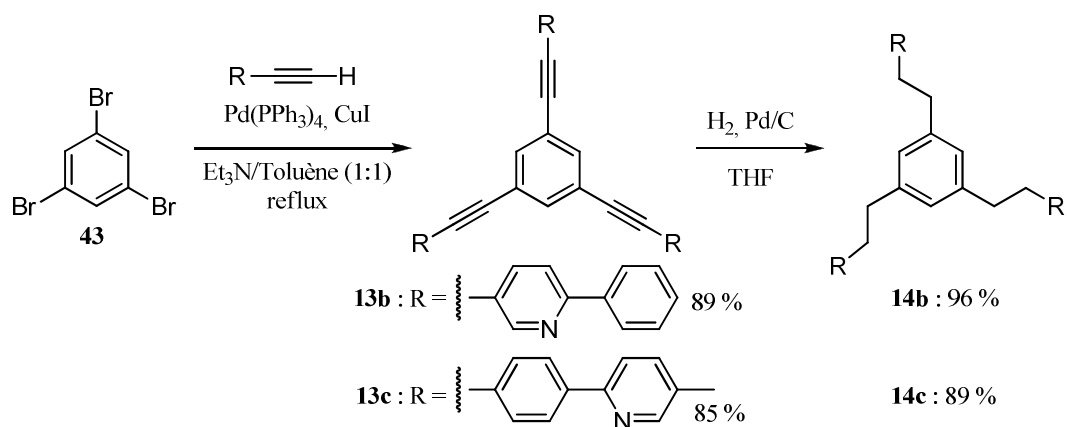


Schéma 1.17.

1.7. Résumé de la synthèse des ligands HC

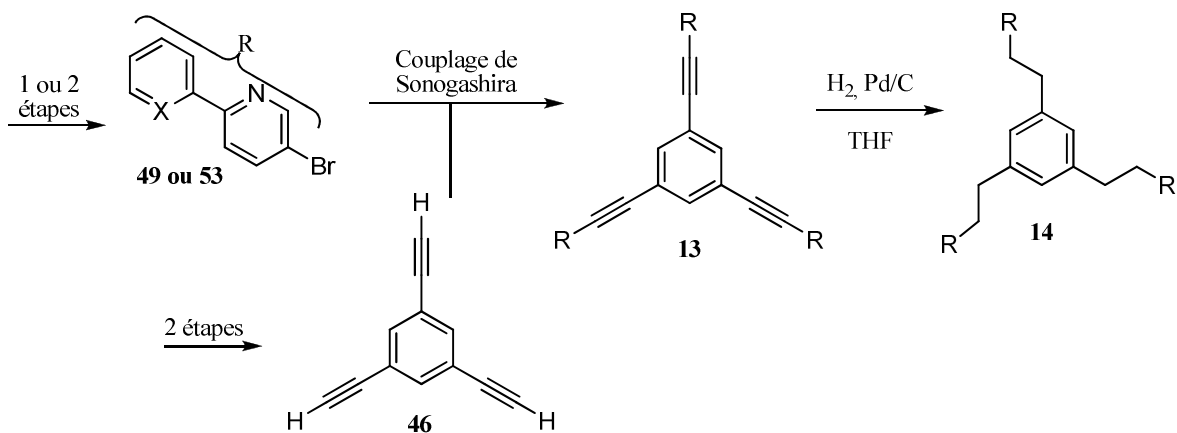


Schéma 1.18.

L'optimisation de la synthèse a été effectuée principalement sur la série du ligand bipyridine. Puis les résultats obtenus ont été appliqués à la synthèse des deux autres séries de ligands phénylpyridine. La

synthèse employée pour obtenir les ligands HC n'est pas celle qui avait été élaborée initialement. Malgré que la première voie de synthèse (Schéma 1.18) possède la plus courte suite de réactions linéaires, il a été démontré que la seconde voie de synthèse (Schéma 1.19) soit plus efficace dans le laboratoire. La première voie de synthèse pose une autre problématique, le couplage de Sonogashira n'est pas reproductible pour former les tripods. Par contre dans la seconde voie de synthèse, aucune réaction ne pose de problème de reproductibilité ce qui la favorise davantage par rapport à la première voie de synthèse.

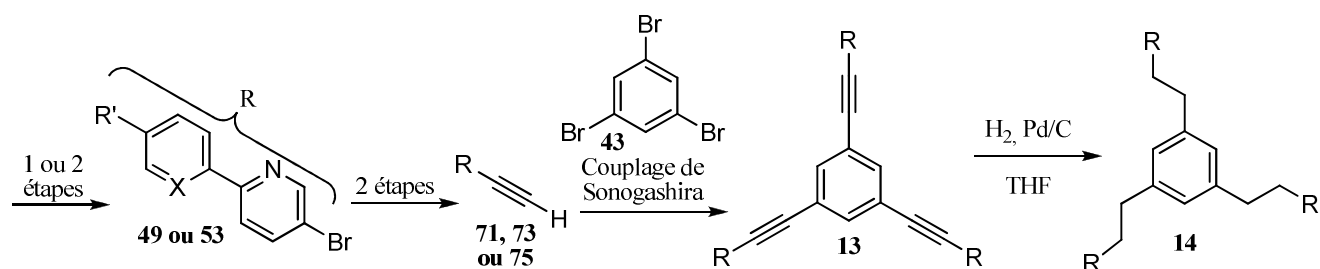


Schéma 1.19.

Pour le ligand HC **14a**, les rendements globaux sont de 11% pour les 6 étapes de la première voie de synthèse, dont 4 étapes pour la plus longue séquence linéaire, et 24 % pour les 6 étapes linéaires de la seconde voie de synthèse. Pour le ligand HC **14b**, la même tendance est observée, les rendements globaux sont de 43% pour les 5 étapes de la première voie de synthèse, dont 4 pour la plus longue séquence linéaire, et de 65% pour les 5 étapes linéaires de la seconde voie de synthèse. Pour obtenir le ligand HC **14c**, seule la seconde voie a été expérimentée et le rendement global est de 54% sur les 6 étapes linéaires.

1.8. Observation des résultats des couplages de Sonogashira

Après avoir effectué plusieurs couplages de Sonogashira, il a été possible d'observer une tendance. Lorsque les solvants utilisés sont Et₃N ou un mélange Et₃N/toluène (1:1), le couplage est plus efficace pour les bromures sur les phényles que sur les pyridines (Schéma 1.20). Comme il a déjà été démontré, les rendements sont faibles lors de la synthèse des tripods **13a** et **13b** (Schéma 1.9) ou l'alcyne **70** (Schéma 1.10). Par contre avec ce même mélange de solvants, de bons rendements ont été obtenus lors de la synthèse impliquant le tribromure **43** (Schémas 1.8, 1.13 et 1.17) ou le bromure **54** (Schéma 1.16).

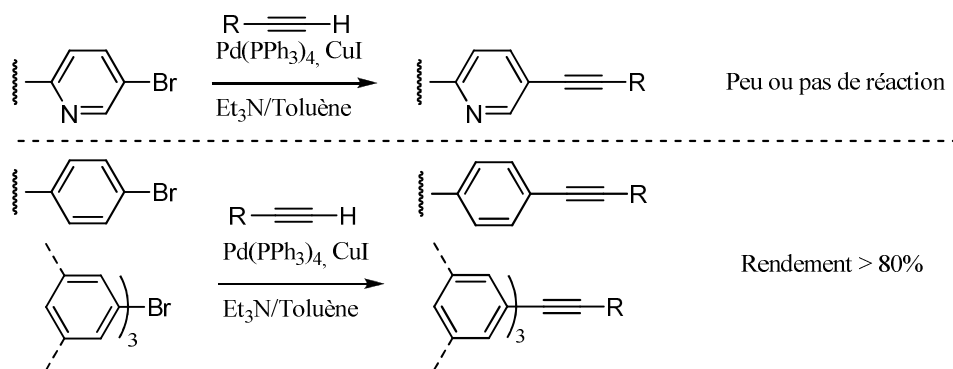


Schéma 1.20.

Lorsque l'on remplace le solvant par un mélange THF/*i*-Pr₂NH, le couplage de Sonogashira est plus efficace pour les bromures sur les pyridines que sur les phényles (Schéma 1.21) ce qui est l'inverse du résultat précédant. Tout cela est étayé par plusieurs exemples dont les couplages entre le bromure **49** (Schéma 1.11) ou **53** (Schéma 1.15) sur le TMSA. Seul le couplage entre ces bromures et le trialcyne **46** est l'exception (Schéma 1.12). Dans ces conditions réactionnelles, aucune conversion n'est observée sur les bromures phénylique **43** (voir section 1.4.2) ou **54** (voir section 1.6.1).

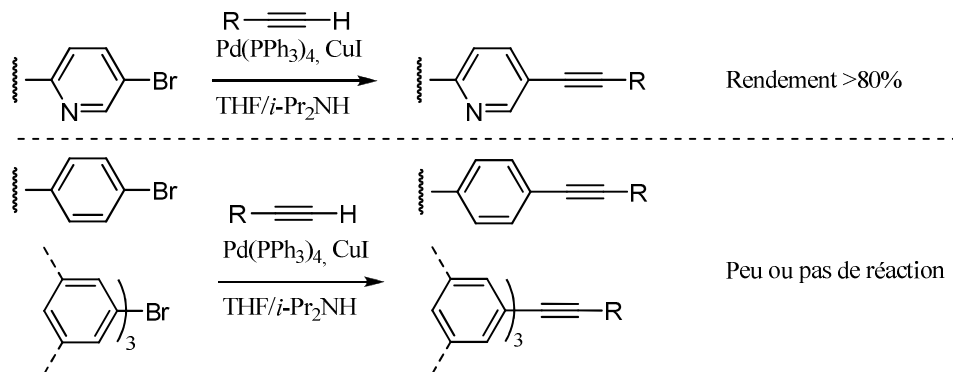


Schéma 1.21.

CHAPITRE 2 : FORMATION ET ÉTUDE DES COMPLEXES HC

2.1. Introduction

Ce chapitre traite principalement de la formation des complexes HC soit avec l'iridium ou le ruthénium et des différentes études sur ces derniers. Les complexes neutres d'iridium(III) ont été étudiés beaucoup plus en profondeur que le complexe chargé de ruthénium. Dans les deux cas de complexation, des mélanges racémiques des complexes ont été formés, composés des énantiomères Δ et Λ .

2.2. Complexes neutres d'iridium

Dans un premier temps, les complexes d'iridium ont été formés. Puis avec les complexes en mains, deux types d'études ont été effectués : l'étude de la structure et l'étude des propriétés photophysiques. Les propriétés des complexes formés ont été comparées aux complexes *fac*-Ir(ppy)₃²¹ **76** (Figure 2.1) et aux complexes d'iridium de von Zelewski, **2** et HC **4**.²

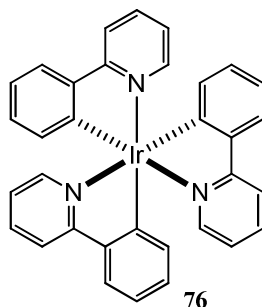


Figure 2.1. Structure du complexe *fac*-Ir(ppy)₃.

2.2.1. Formation des complexes neutres

Ces complexes sont formés à partir des ligands HC **14b** et **14c**. Une suspension du ligand et de Ir(acac)₃ dans l'EG a été chauffée à 250°C pour obtenir les complexes d'iridium **77** (Schéma 2.1) et **78** (Schéma 2.2), respectivement. Les complexes obtenus ont été purifiés sur gel de silice. Il est possible de suivre le cours de ces réactions visuellement. En effet, lorsque les ligands HC **14b** et **14c** sont soumises

à un rayonnement UV de 365 nm, une fluorescence bleutée est obtenue. Plus la réaction progresse, plus cette teinte bleutée est remplacée par une teinte verdâtre. Cette phosphorescence verdâtre, sous irradiation UV de 365 nm, provient des complexes d'iridium formés.

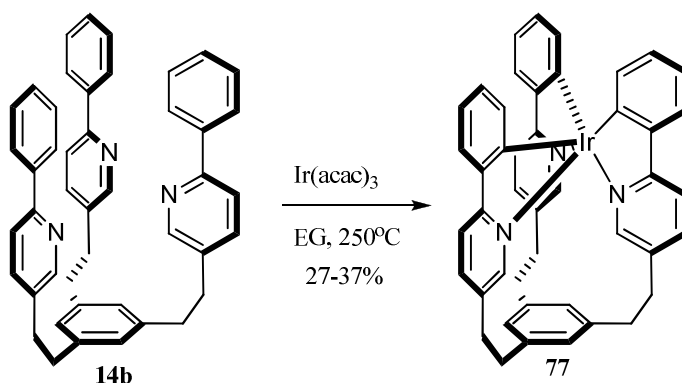


Schéma 2.1.

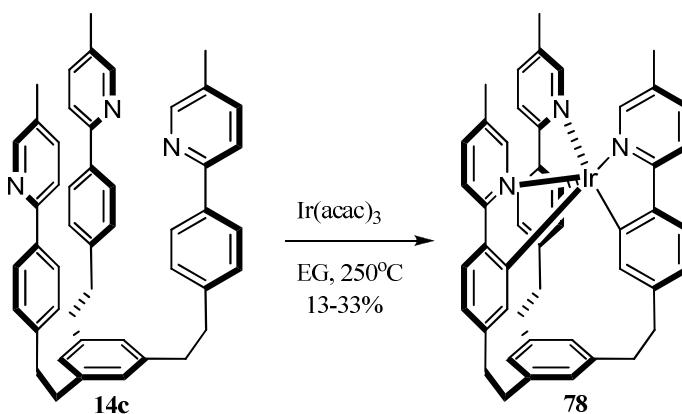


Schéma 2.2.

2.2.2. Étude RMN

Une assignation complète des protons des ligands et des complexes a été effectuée afin de déterminer l'envergure de la complexation de l'iridium. Pour être en mesure de relier les protons de la structure aux signaux obtenus sur les spectres RMN ¹H (Figures 2.1 et 2.2, voir Annexe 2 pour un agrandissement des spectres), les complexes ont été soumis à une série d'expériences 1D et 2D (DQCOSY, COSY, HMBC et NOESY).

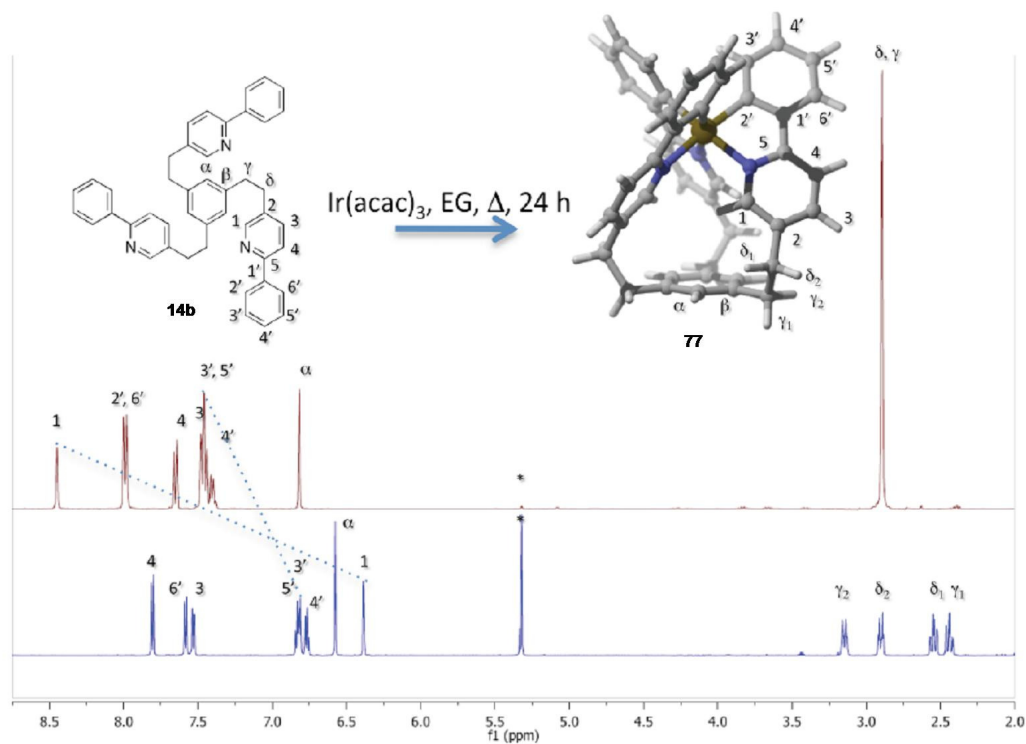


Figure 2.2. Comparaison des spectres RMN du ligand **14b** (haut) et du complexe **77** (bas).

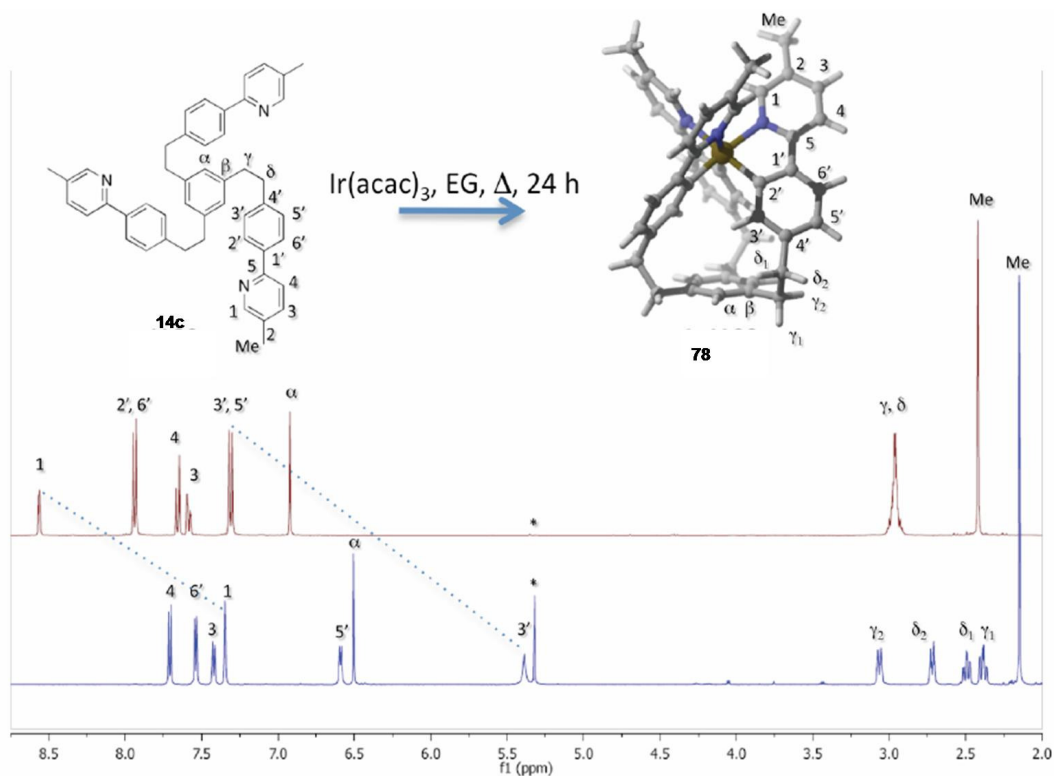


Figure 2.3. Comparaison des spectres RMN du ligand **14c** (haut) et du complexe **78** (bas).

Dans les ligands HC, un seul signal a été observé pour les 4 protons benzyliques ($2H\gamma$ et $2H\delta$). Tel qu'attendu, le système HC s'est rigidifié suite à la complexation de l'iridium, ces mêmes protons benzyliques ont été séparés en 4 signaux distincts dans les complexes dû à la formation du centre chiral de l'iridium.

Une fois complexé à l'iridium, la majorité des signaux ont été déplacés à haut champ (entre 0.1 ppm à 2 ppm). De tous les protons des deux complexes, ce sont les protons H_1 et $H_{3'}$ qui ont été le plus blindés (entre 0.75 et 2 ppm plus blindés que les ligands libres). Les protons qui ont été les plus blindés (déplacés de près de 2 ppm à haut champ) sont H_1 pour **77** et $H_{3'}$ pour **78**. Ces protons résident au centre de deux cônes d'anisotropie de cycles aromatiques en plus de l'orbitale d_z^2 de l'atome d'iridium. Dans le cas du complexe **78**, le $H_{3'}$ est situé à haut champs vers 5.4 ppm et vers 6.4 ppm pour H_1 de **77**.

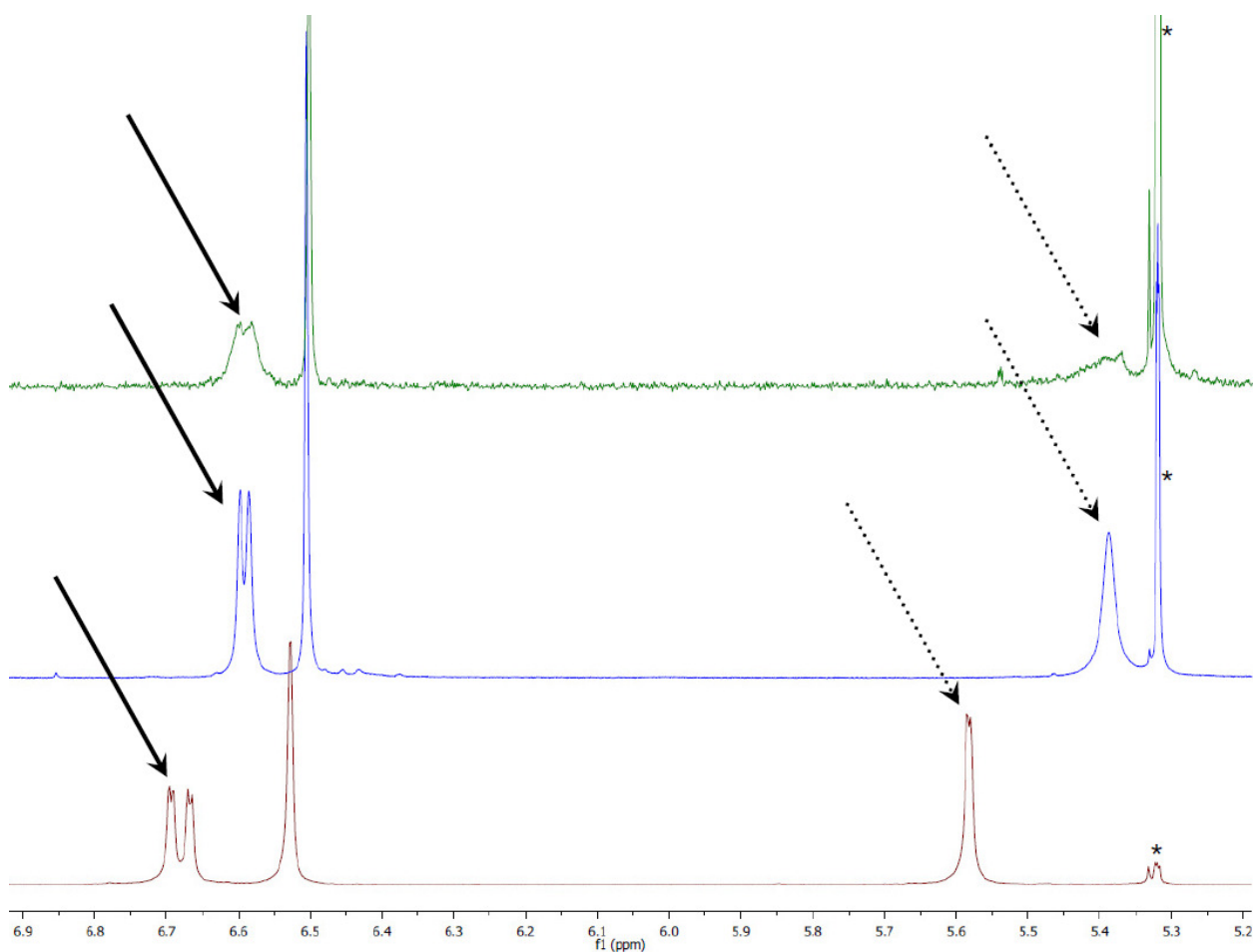


Figure 2.4. Comparaison de certains signaux dans les spectres RMN du complexe **78** à moins de 1 mg/mL (haut), à 5 mg/mL (milieu) et à 20 mg/mL (bas). * Représente le signal résiduel du DCM-d₂ utilisé pour enregistrer les spectres RMN

Lors de l'analyse des différentes expériences de RMN, une observation a été faite sur les spectres RMN ^1H du complexe **78**. Alors que les différents spectres enregistrés ont été analysés, la largeur du signal de deux protons semblait varier en fonction de la concentration de l'échantillon analysé par RMN ^1H . Les spectres correspondent en effet à différentes concentrations :, moins de 1 mg/mL (Figure 2.4, haut), environ 5 mg/mL (Figure 2.4, milieu), et environ 20 mg/mL (Figure 2.4, bas).

Plus le composé est dilué dans le solvant deutéré, plus les pics deviennent larges et évasés, au point de presque disparaître dans la ligne de base du spectre RMN ^1H . Par contre, lorsque le complexe est concentré dans le DCM- d_2 , les pics deviennent beaucoup mieux définis. Lorsque les spectres correspondent à des concentrations plus élevées, il est possible de bien voir les multiplicités des deux protons, un doublet de doublet pour le signal à 6.6 ppm (Figure 2.4, flèche pleine) et un doublet pour le signal à 5.4 ppm (Figure 2.4, flèche pointillée). De plus, en concentrant le complexe **78** dans le DCM- d_2 , les signaux semblent être déblindés de 0.2 ppm pour $\text{H}_{3'}$ (Figure 2.4, flèche pleine) et de 0.1 ppm pour $\text{H}_{5'}$ (Figure 2.4, flèche pointillée). Certains autres signaux sont aussi être légèrement plus déblindés, mais par moins de 0.05 ppm. Il est impossible que ces protons ($\text{H}_{3'}$ et $\text{H}_{5'}$) soit des protons échangeables. Il n'y a pas eu davantage d'étude pour tenter d'élucider cette énigme.

2.2.3. Cristallographie

En plus de l'assignation de la structure, l'obtention d'une analyse de rayons X des cristaux de complexes serait d'une très grande utilité. Malheureusement, après l'essai de plusieurs systèmes de solvants et techniques de cristallisation (mélange des solvants à chaud, évaporation lente du solvant, diffusion lente des vapeurs des solvants), le complexe **77** n'a jamais été cristallisé. Chacune des tentatives s'est avérée un échec et le complexe a simplement précipité.

Par contre, le complexe **78** a été cristallisé par évaporation lente d'une solution du complexe dans du CHCl_3 . Ce cristal a été soumis à une analyse de cristallographie par rayons X et la structure obtenue est celle attendue. Le complexe cristallise tel un octaèdre tordu dans un espace centrosymétrique trigonal. La maille du cristal contient une molécule de CHCl_3 et 6 molécules du complexe, en trois paires d'énantiomères (Figure 2.5). Les angles ($\text{N}_{\text{ppy}}-\text{Ir}-\text{C}_{\text{ppy}} = 80^\circ$) et les longueurs de liens ($\text{Ir}-\text{C}_{\text{ppy}} = 2.01 \text{ \AA}$; $\text{Ir}-\text{N}_{\text{ppy}} = 2.14 \text{ \AA}$) sont similaires aux complexes publiés dans la littérature.²

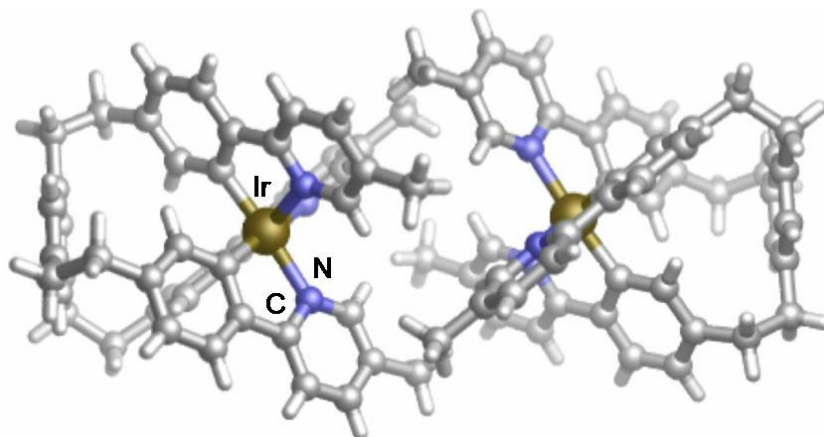


Figure 2.5. Paire d'énantiomère du cristal de **78** (énantiomère Δ à gauche, Λ à droite).

La courte chaîne éthylène qui relie le noyau et les sites de reconnaissances n'a pas d'influence sur la formation du complexe et la géométrie octaédrique de l'iridium. L'atome d'iridium est situé à 5.47 Å au dessus du cycle aromatique du noyau. De plus, les deux interactions π du proton $H_{3'}$ peuvent être mesurées (Figure 2.6). Le proton $H_{3'}$ est à une distance de 3.59 Å du cycle du noyau et à 2.92 Å du phényle.

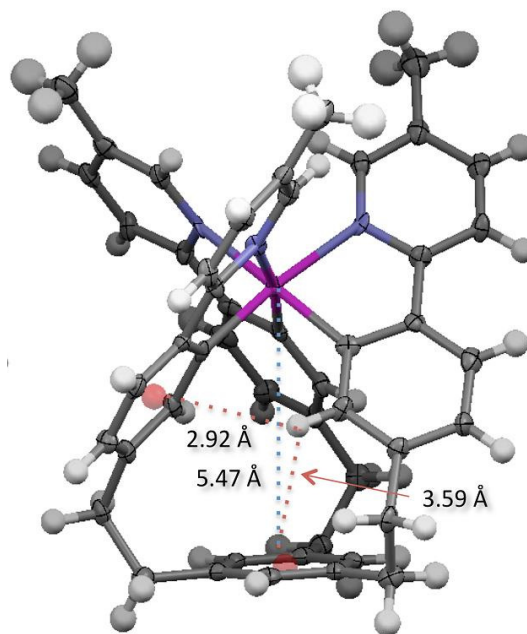


Figure 2.6. Structure cristalline de **78** (éllipsoïde 50%).

2.2.4. Étude des propriétés photophysiques

Les propriétés photophysiques des complexes HC **77** et **78** sont résumées dans le tableau de l'annexe 3. Toutes les mesures ont été recueillies par Sébastien Ladouceur. Les résultats décrits ici sont un résumé des propriétés mesurées.²² Le profil d'absorption des complexes **77** et **78** présente une similarité avec celui du complexe **76**. Les spectres d'émission des trois complexes sont aussi semblables entre eux (Figure 2.7). Les mesures ont été prises dans le CHCl_3 et le butyronitrile (pour solubiliser le complexe **77**) ou l'acétonitrile (pour le complexe **78**). L'utilisation du butyronitrile est due au fait que le complexe d'iridium **77** est insoluble dans plusieurs solvants, dont l'acétonitrile et le 2-méthyltetrahydrofurane (solvant utilisé pour ces types d'analyse). Un effet de solvatochromisme a été observé pour le complexe **78**. L'émission est déplacée de 21 nm vers le rouge lorsque le CHCl_3 a été remplacé par des solvants plus polaires comme des nitriles (tel acétonitrile et butyronitrile). Cet effet a aussi été observé dans le complexe de référence **76**. Par contre, cet effet n'est pas observé dans les mesures du complexe **77**. Lorsque les mesures sont prises à une température de 77K, la bande d'émission est déplacée légèrement vers le bleu. À basse température, les états vibrationnels sont limités ce qui donne une émission plus bleue (18 nm pour $\text{Ir}(\text{PPy})_3$; 20 nm pour **77**, 30 nm pour **78**) qu'à température ambiante.

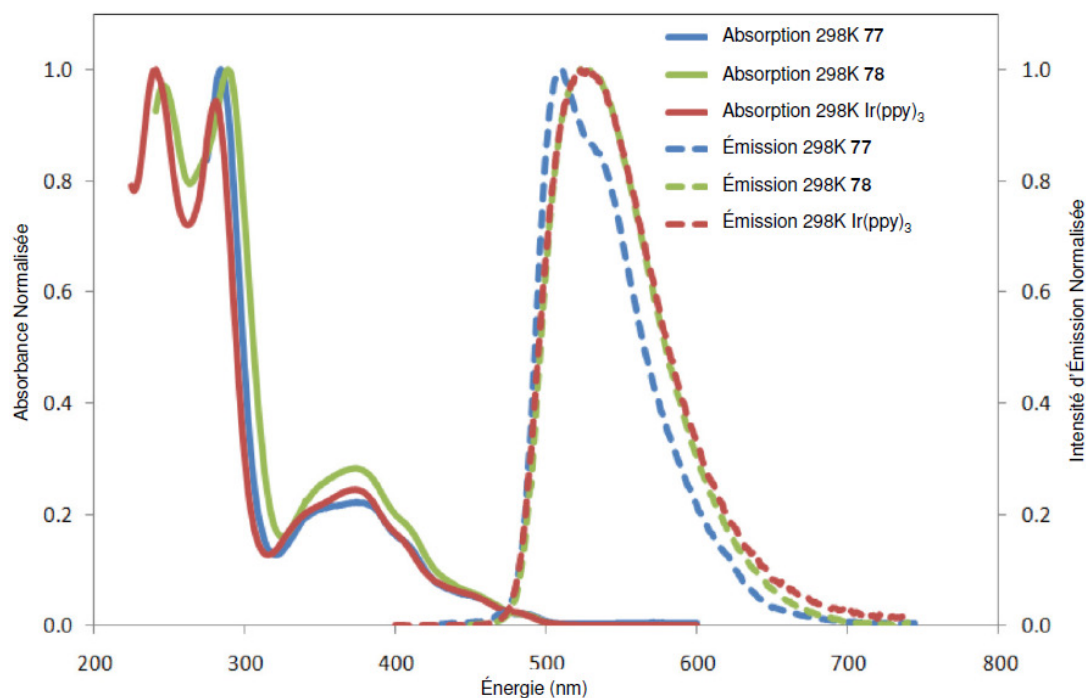


Figure 2.7. Profils d'absorption et d'émission des complexes $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, **77** et **78**.

Les rendements quantiques obtenus ont démontré une grande dépendance au solvant. Ceux des complexes **76**, **77** et **78** ont été mesurés dans le CHCl₃ et dans un solvant plus polaire tel l'ACN ou le butyronitrile. Les rendements quantiques observés dans le CHCl₃ sont plus faibles que dans un solvant nitrile. Les complexes d'iridium **76** (référence) et **78** sont solubles dans l'acétonitrile alors que le complexe **77** est seulement soluble dans le butyronitrile. Ce changement de solvant entre l'acétonitrile et le butyronitrile ne devrait pas avoir une grande influence sur les propriétés photophysiques. Le complexe **77** a démontré un rendement quantique faible dans le CHCl₃ ($\Phi = 11\%$). Le complexe **78** a démontré un rendement quantique encore plus faible dans le CHCl₃ ($\Phi = 6.7\%$). Ces deux rendements quantiques sont plus faibles que le composé de référence **76** ($\Phi = 27\%$). Les faibles rendements quantiques observés dans le CHCl₃ sont dûs à la photoréactivité du solvant qui a mené à une perte de l'énergie de l'émission par voie non-radiative. Par contre, lorsque les propriétés ont été mesurées dans des solutions de butyronitrile pour **77** ($\Phi_{\text{BuCN}} = 50\%$) ou d'acétonitrile pour **78** ($\Phi_{\text{ACN}} = 51\%$), les rendements quantiques sont similaires à ceux du complexe Ir(ppy)₃ de référence ($\Phi_{\text{ACN}} = 51\%$) et du complexe HC tous les deux publiés par von Zelewsky² ($\Phi_{\text{ACN}} = 51\%$).

Tableau 2.1. Tableau résumé des temps de demi-vie^a de la luminescence des complexes d'iridium.

Complexes Solvant (temperature)	2^b	4^b	76	77	78
2-MeTHF (298 K)	-----	-----	1600	-----	-----
2-MeTHF (77 K)	-----	-----	3700	-----	-----
ACN (298 K)	1400	1200	1322	-----	887
ACN (77 K)	2100	1900	-----	-----	-----
BuCN (298 K)	-----	-----	-----	1482	1445
BuCN (77 K)	-----	-----	-----	3900	-----
CHCl ₃ (298 K)	-----	-----	879	443	888
MeOH:EtOH ^c (77 K)	-----	-----	4800	4000	3900

a) Les unités utilisés dans le tableau sont des ns. b) Données rapporté par von Zelewski.² c) Mélange de solvant 1:1.

Le tableau 2.1 comporte toute les valeurs relatives aux temps de demi-vie des émissions des complexes. Ces derniers sont plus courts lorsque les mesures sont enregistrées à 298K que lorsqu'ils sont mesurés à

77K. Le temps de demi-vie des complexes **78** et **76** sont similaires à température ambiante dans une le CHCl_3 , mais **77** est plus court. Lorsque le solvant utilisé a été changé pour des solvants polaires aprotiques comme l'ACN et le BuCN, un comportement différent a été observé. Les complexes **77** et **78** dans le BuCN ont démontré des temps de demi-vie plus longs que **76** (référence) ou le complexe HC **4** de von Zelewsky tous deux dans l'ACN. Par contre, lorsque l'acétonitrile a été utilisé comme solvant pour solubiliser **78**, le temps de demi-vie observé est plus court. Cet effet du solvant est principalement dû à la plus grande viscosité du BuCN par rapport à l'ACN, ce qui limite le mouvement moléculaire et du même fait la dissipation de l'énergie par voie non-radiative.

2.3. Complexe chargé de ruthénium

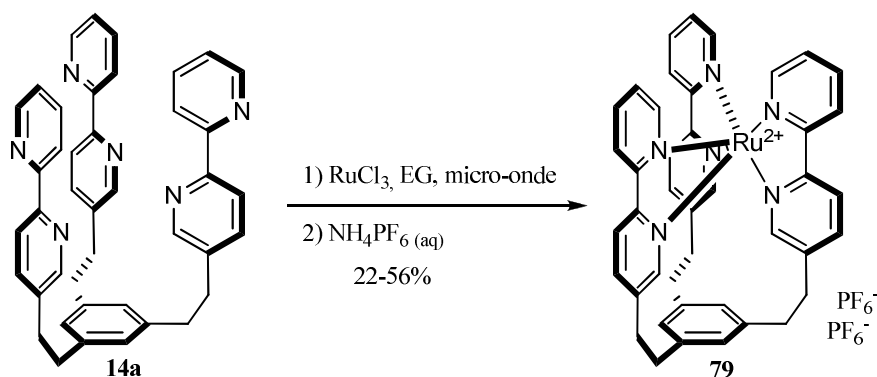


Schéma 2.3.

Ce complexe est formé à partir du ligand HC **14a**. Une suspension du ligand et de RuCl_3 dans l'EG a été chauffée au micro-onde pour obtenir un complexe intermédiaire de ruthénium. Le complexe **79** a ensuite été formé par précipitation d'un solide orange lorsqu'une métathèse d'anion a été effectuée avec l'ajout d'une solution aqueuse de NH_4PF_6 (Schéma 2.3). De plus, le complexe obtenu est le mélange racémique des deux énantiomères, les complexes de ruthénium Λ et Δ . Ce complexe a été cristallisé avec succès dans une solution d'acétonitrile et d'éthanol. Une expérience de cristallographie par rayons X a permis d'obtenir la structure du cristal. En plus de la structure du complexe **79**, il a été possible de distinguer les deux énantiomères dans la maille cristalline. En effet, les deux énantiomères cristallisent côte à côte sous forme de colonnes (Figure 2.8).

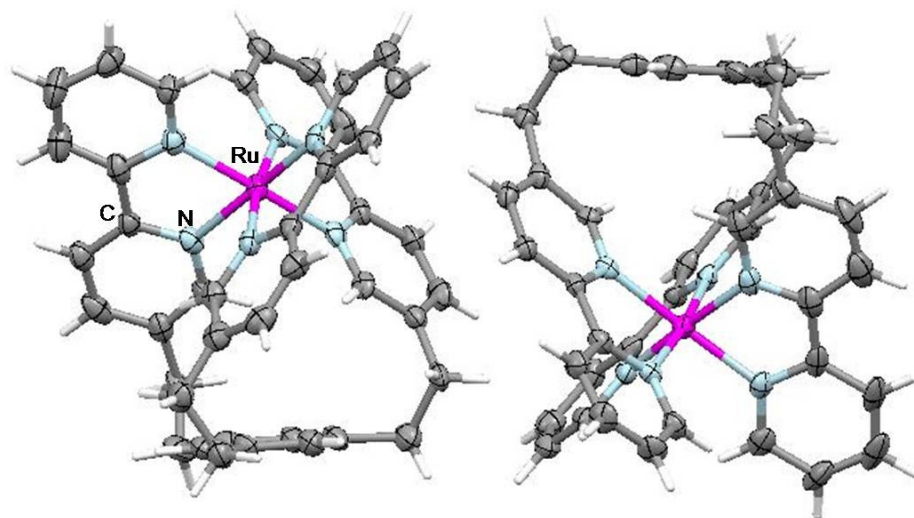


Figure 2.8. Structure cristalline de **79** (énantiomère Δ à gauche, Λ à droite, élipsoïde 40%).

Cette complexation a été tentée à deux reprises. Lors de la première tentative, le complexe a été obtenu en quantité suffisante pour obtenir une analyse de la structure par rayon X. À la seconde tentative, en plus d'obtenir un rendement significativement plus faible (22%), le produit obtenu contenait des contaminants inséparables (observé par RMN ^1H). Il fut donc impossible d'effectuer l'étude de photophysique sur ce complexe.

CHAPITRE 3 : PROGRÈS VERS LA SYNTHÈSE DU [3₃](1,3,5)CYCLOPHANE

3.1. Introduction

Ce chapitre traite des progrès qui ont été effectués dans la synthèse des cyclophanes. Peu d'exemples de préparation de [3₃](1,3,5)cyclophanes sont décrits dans la littérature.^{15,23} Avec ce fragment en main, les six bras des sites de reconnaissance doivent être installés pour obtenir les ligands BHCC, tel qu'illustré pour la préparation de **44** (Schéma 3.1).

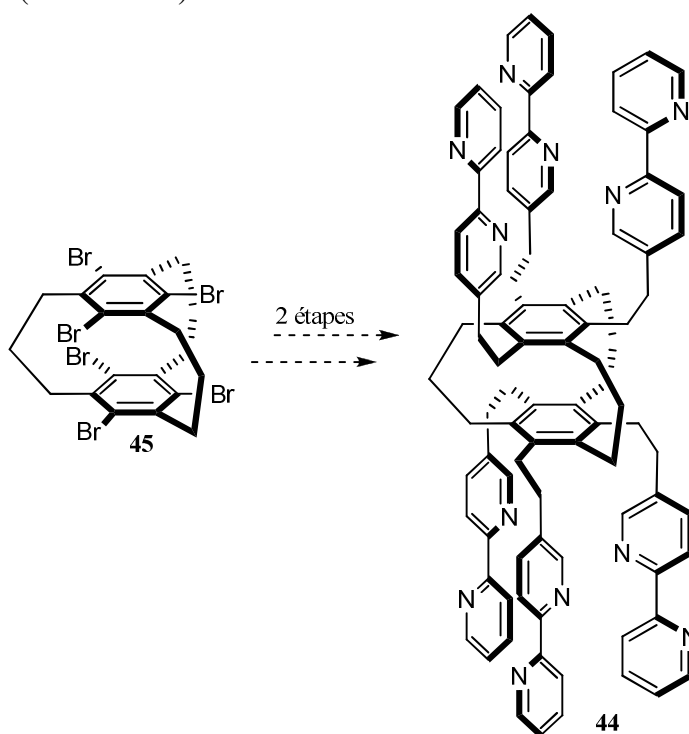


Schéma 3.1.

3.2. Plan de synthèse

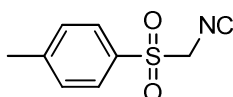


Figure 3.1. Structure du TosMIC.

La voie de synthèse qui a été planifiée permet d'obtenir le noyau cyclophane en 3 étapes avec le précurseur **80** et le TosMIC (Figure 3.1 et Schéma 3.2). Un mélange du bromure **80** et du TosMIC (3:2)

est nécessaire pour la formation d'un intermédiaire de cyclophane. Les groupements tosylo et isonitrile de cet intermédiaire doivent être hydrolysés afin d'obtenir la tricétone **81**. La tricétone sera traitée dans les conditions de réduction de Wolff-Kishner pour l'obtention du cyclophane **45** désiré en suivant des procédures de la littérature.^{23a,23b} Les précurseurs (**80** et le TosMIC) ont été préparés en deux étapes décrites plus en profondeur dans la prochaine section du chapitre. En ajoutant la préparation des précurseurs, la synthèse de ce cyclophane comprend 7 étapes au total, dont la plus longue séquence linéaire est de 5 étapes.

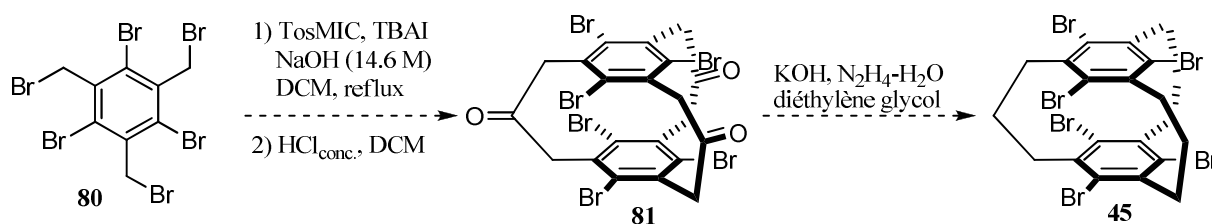


Schéma 3.2.

3.3. Préparation des précurseurs

Le bromure **80** est le squelette, puis le réactif TosMIC agit comme agent de liaison, qui relie les deux aryles **80** pour former le cyclophane. Ces deux précurseurs doivent être préparés en bonne quantité puisque pour chaque équivalent de cyclophane produit, deux équivalents du bromure **80** et trois équivalents du réactif TosMIC sont consommés.

3.3.1. Préparation du *p*-toluènesulfonylméthyl isonitrile (TosMIC)²⁴

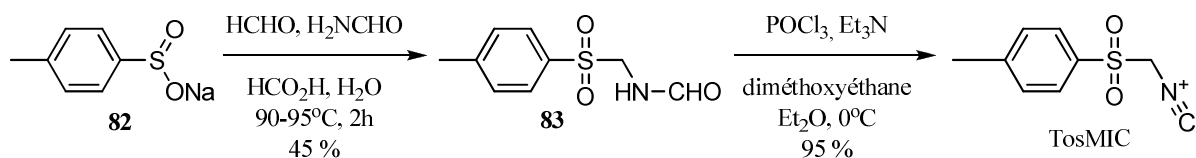


Schéma 3.3.

Ce réactif, élaboré par le professeur allemand van Leusen, a été synthétisé rapidement (Schéma 3.3). Pour la première étape, il est important de suivre attentivement la procédure publiée dans la littérature. Le formamide **83** a été formé à partir du sel **82**. Les rendements obtenus (entre 30 et 45%) pour cette

première étape se rapprochent de ce qui a été rapporté dans la publication (entre 40 et 45%). Puis le formamide **83** a été déshydraté avec le POCl_3 pour obtenir le précurseur TosMIC avec d'excellents rendements.

Une fois le TosMIC préparé, il est impératif de l'entreposer sous une atmosphère anhydre. Un échantillon de TosMIC a été entreposé dans un vial non scellé sur le comptoir du laboratoire. Après quelques jours, près de la totalité du matériel avait été hydraté et seul le formamide **83** a été observé par RMN ^1H . Toutefois, il est possible de recycler le formamide en TosMIC une fois resoumis dans les conditions de déshydratation. Les échantillons entreposés dans un dessiccateur ont démontré qu'ils peuvent être conservés sur une période de plus de six mois sans observer de trace d'hydratation.

3.3.2. Préparation de l'hexabromure **80**

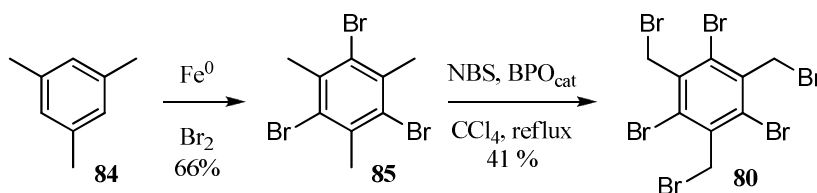


Schéma 3.4.

L'optimisation de la préparation du précurseur **80** a été effectuée lors de mon projet de trimestre à l'automne 2007 dans le laboratoire (Schéma 3.4). Le bromure **85** a été préparé à partir du mésitylène (**84**).²⁵

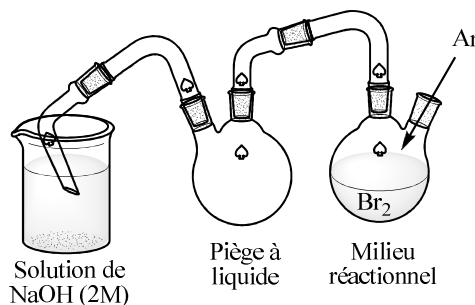


Figure 3.2. Montage de la réaction de bromation ionique.

La bromation ionique du mésitylène a été expérimentée à plusieurs reprises avec différentes sources de brome (Tableau 3.1). Les bromations des entrées 1 à 5 ont été réalisées avec du NBS, mais le

tribromure **85** n'a pas été observé.²⁶ Seules les conditions de l'entrée 6 ont permis d'obtenir le produit désiré. Cette réaction est efficace, mais violente et requiert des précautions et un montage spécial (Figure 3.2). Aucune aiguille jetable n'a été utilisée puisqu'elles sont oxydées rapidement par le brome. Lorsque le mésitylène a été ajouté goutte à goutte, le ballon se réchauffait rapidement et il y a beaucoup d'éclaboussures. Le ballon réactionnel a été relié à un piège à liquide. La réaction a été effectuée sous un flow d'argon constant afin de pousser le HBr généré dans la solution aqueuse de NaOH (2M). Ce dernier empêchait que le mélange réactionnel éclabousse jusque dans la solution de NaOH et il ne pouvait pas y avoir un retour de cette dernière dans le milieu réactionnel. La solution de NaOH servait à neutraliser le HBr dégagé par la réaction. Ensuite, le ballon fut scellé pendant 72 h à température ambiante.

Tableau 3.1. Bromation ionique du mésitylène.

Entrée	Condition réactionnelles ^a	Température (temps de réaction)	Résultats ^b
1	NBS (3.3 équiv.), MeCN	T.A. (16 h)	0 % de 84 consommé 100 % de 84 consommé plusieurs produits inconnus
2 ^c	NBS (3.8 équiv.), MeCN	Reflux (24 h)	(impossible de déterminer les structures par RMN ¹ H) aucune trace de 85
3	NBS (6.0 équiv.), MeCN	Reflux (20 h)	85 observé en traces un produit dibromé a été observé
4	NBS (6.0 équiv.), MeCN	Reflux (48 h)	aucune trace de 85
5 ^d	NBS (4.0 équiv.), MeCN	Reflux (20 h)	7 produits différents ont été observés
6	Fe ⁰ (0.3 équiv.), Br ₂ (6.0 équiv.)	T.A. (72 h)	66 % de 85 isolé

a) Le mésitylène (1.0 équiv.) a été ajouté après l'addition des réactifs et du solvant. b) Résultats observés par GCMS. c) Le milieu réactionnel de l'entrée 1 a été utilisé directement, du NBS (0.5 équiv.) a été ajouté avant d'être chauffé à reflux. d) Le produit brut obtenu de l'entrée 2 a été utilisé.

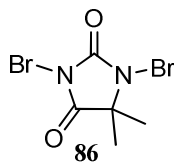


Figure 3.3. 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoin.

L'intermédiaire **85** a été traité dans des conditions de bromation radicalaire.²⁵ Deux sources de brome différentes ont été essayées, le NBS et la dibromodiméthylhydantoine **86** (Tableau 3.2). Une légère différence a été observée entre les réactifs, mais le NBS (entrée 1) semble être le meilleur des deux réactifs.

Tableau 3.2. Bromation radicalaire pour obtenir **80**.

Entrée	Source de brome (équiv.)	Rendement ^a
1	NBS (3.6)	41 %
2	hydantoin 86 (1.8)	23 %

a) rendement isolé.

3.4. Progrès pour la formation d'un cyclophane

Le TosMIC et le bromure **80** seront utilisés pour les premières tentatives de formation du cyclophane.

3.4.1. Première tentative de la formation cyclophane

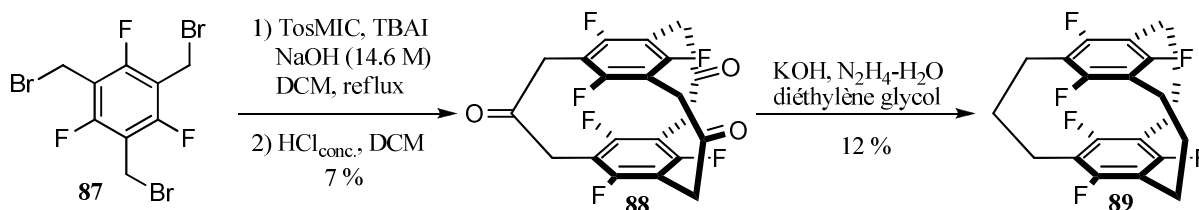


Schéma 3.5.

Puisque le projet de trimestre tirait à sa fin, je n'ai pas eu la possibilité de faire les premières tentatives de formation de cyclophane. Ces expériences ont été tentées par d'autres étudiants. Les conditions

réactionnelles sont inspirées d'un exemple de la littérature (Schéma 3.5).^{23b} Le bromure **87** a été utilisé pour l'addition du TosMIC afin de former le cyclophane **89**. Alors que dans le cadre de la préparation du cyclophane **45**, le bromure **80** a été utilisé. Les résultats préliminaires obtenus n'ont guère été fructueux, il a été impossible d'observer la formation du composé **81**.

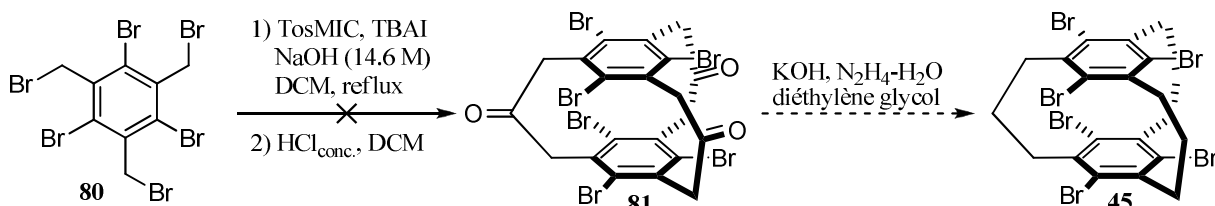


Schéma 3.6.

3.4.2. Préparation d'un nouveau précurseur

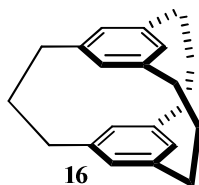


Figure 3.4. [3₃](1,3,5)cyclophane.

Malgré cet échec, une solution alternative a été envisagée. Dans la littérature, la formation d'un cyclophane fluoré **89** a été rapportée dans un très faible rendement de moins de 1 % sur 3 étapes.^{23b} Par contre, la formation du cyclophane le plus simple, c'est-à-dire le cyclophane **16**, a été synthétisé dans un rendement sensiblement plus élevé, soit 20 % sur 3 étapes.^{23a} Donc la préparation de ce cyclophane devrait être plus efficace que la voie décrite dans la précédente section 3.4.1. Puis pour l'obtention du cyclophane **45** à partir de **16**, une bromation ionique du cyclophane a été envisagée comme utilisée pour la synthèse du bromure **85** dans la section précédente 3.3.2. Pour synthétiser le cyclophane **16**, le nouveau bromure **90** doit être préparé.

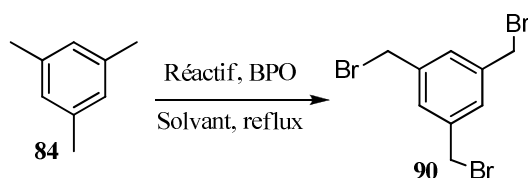


Schéma 3.7.

La méthode la plus rapide pour préparer le tribromure **90** est la bromation radicalaire du mésitylène **84** (Schéma 3.7).²⁷ Plusieurs expériences ont été effectuées, mais pour chacune d'entre-elles, un mélange complexe de produits a été observé lors de l'analyse par GCMS (Tableau 3.3). À l'exception de l'entrée 1, un ou plusieurs composés tétrabromés ont été obtenus. La réaction semble produire des composés polybromés non désirés.

Tableau 3.3. Tentatives de synthèse du tribromure **90**.

Entrée ^a	Réactif (équiv.)	Solvant	Résultats ^b
1	86 (1.6)	CCl ₄	1 produit dibromé 3 produits tribromés
2	NBS (3.1)	CCl ₄	2 produits dibromés 4 produits tribromés 1 produit tétrabromé
3 ²⁸	NBS (3.5)	CCl ₄	1 produit dibromé 3 produits tribromés 1 produit tétrabromé
4 ²⁹	NBS (3.9)	Benzène	1 produit dibromé 3 produits tribromés 1 produit tétrabromé

a) La durée de réaction pour chacune des expériences est de 20 h. b) Le milieu réactionnel a été analysé par GCMS.

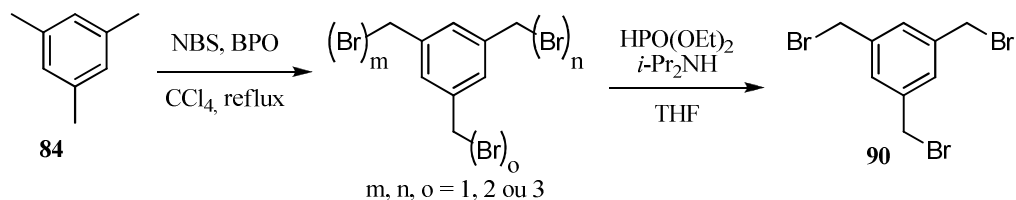


Schéma 3.8.

Puisque la réaction semble être non sélective et produire des composés polybromés, une stratégie alternative a dû être développée. À la suite d'une nouvelle recherche de la littérature pour former le bromure **90**, deux solutions s'offrent à nous. La première solution est de profiter du fait que la réaction

de bromation produit des composés polybromés. En effet, il est possible d'effectuer une débromation en agitant les composés polybromés (1.0 équiv.) dans une solution de $\text{HPO}(\text{OEt})_2$ (4.0 équiv.) et $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ (4.0 équiv.) dans le THF (Schéma 3.8).³⁰

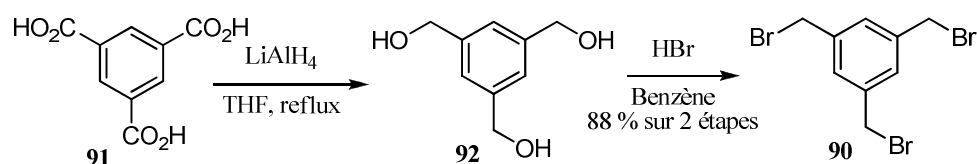


Schéma 3.9.

Bien que cette procédure permette de profiter de la réactivité non sélective du NBS, cette méthode n'est pas économe en atome.⁵⁹ En effet, les bromes supplémentaires doivent être enlevés en utilisant cette procédure. La seconde solution est d'utiliser des réactifs et des conditions plus classiques. En effet, le triacide **91** a été réduit pour obtenir le triol **92**, puis les groupements alcools ont été remplacés par des bromes en milieu acide (Schéma 3.9).³¹ Suite à la réduction du triacide **91** avec du LiAlH_4 , le triol **92** qui en résulte ne peut être isolé. Ce dernier ne peut être isolé étant donné sa forte solubilité en milieu aqueux et il est impossible de le réextraire. Alors, les sels d'aluminium obtenus après la réduction au LiAlH_4 ont été séchés et traités avec une solution aqueuse de HBr concentré pour obtenir le bromure **90** avec un excellent rendement. Maintenant que le nouveau précurseur **90** a été isolé et purifié, il est possible de tenter de nouveau la formation du cyclophane.

3.4.3. Modification de la procédure de formation de cyclophane

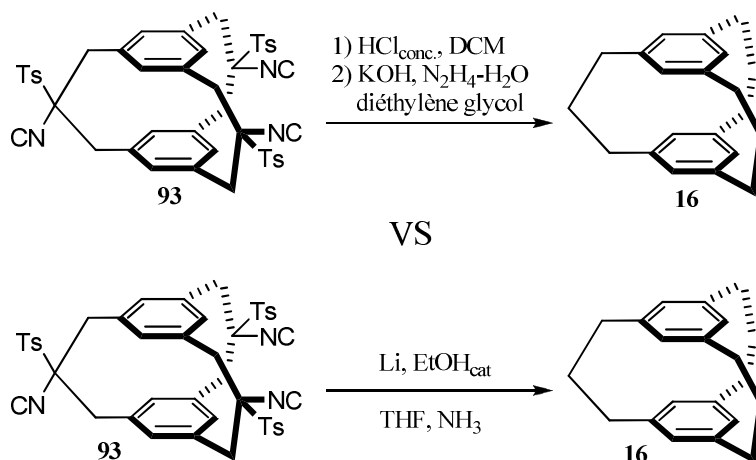


Figure 3.5. Hydrolyse de **93** et réduction de Woff-Kishner (haut) vs réduction de Birch (bas).

Les principales procédures de formation de cyclophanes reportées dans la littérature sont similaires entre elles. Le bromure, dans le cas présent le composé **90**, est alkylé avec l'anion du TosMIC pour obtenir l'intermédiaire **93** qui est hydrolysé immédiatement après la réaction (Figure 3.5., haut). Le cyclophane-trione **88** est ensuite réduit dans les conditions de Wolff-Kishner (voir section 3.4.1).^{23a,23b}

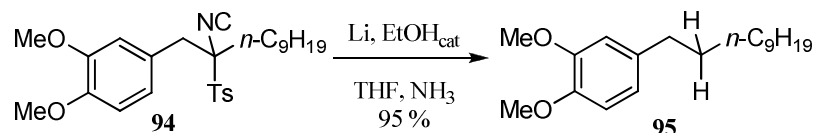


Schéma 3.10.

La modification qui a été planifiée est très simple. Lorsque le dérivé tosylméthyl isonitrile est obtenu, il est traité dans des conditions de réduction de Birch (Figure 3.5., bas). La procédure a été utilisée pour réduire le tosylméthyl isonitrile **94** directement à l'alcane **95** (Schéma 3.10).³² Plusieurs autres exemples de réduction ont été décrits dans cette publication, mais seul ce dernier est pertinent. L'exemple décrit (Schéma 3.10) est le seul produit aromatique sur lequel la réduction de Birch a été employée. En suivant cette nouvelle méthode, il est possible d'obtenir directement le cyclophane **16** en seulement 2 étapes au lieu de 3. Cette nouvelle méthodologie sera appliquée et décrite dans les prochaines sections.

3.4.4. Synthèse symétrique du noyau cyclophane

La procédure employée précédemment (Section 3.4.1) pour former des cyclophanes peut être considérée comme une synthèse symétrique. En effet, selon cette méthode deux équivalents de **90** ont été mélangés avec 3 équivalents de TosMIC. Lorsque le cyclophane sera formé, il sera forcément symétrique de part et d'autre. La méthode non-symétrique, décrite en détails dans la section 3.4.5., procède par étapes et il est possible de former des cyclophanes non-symétriques.

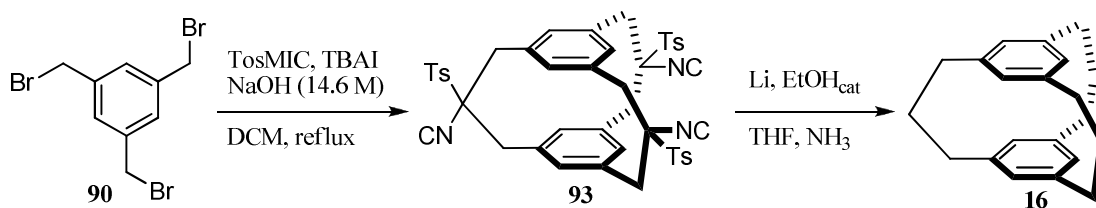


Schéma 3.11.

Cette fois-ci, la préparation du cyclophane a été effectuée par l'alkylation du bromure **90** par le TosMIC, puis l'intermédiaire **93** a été traité dans les conditions de réduction de Birch (Schéma 3.11). Cette méthode a été expérimentée à deux reprises et il a été possible d'observer, par GCMS, une conversion vers le cyclophane **16**. De plus, puisqu'il est impossible de caractériser l'intermédiaire **93** par GCMS ou RMN (^1H ou ^{13}C), le seul moyen de l'observer est de façon indirecte. En observant le cyclophane **16**, il est donc évident que **93** a été formé, puis réduit dans les conditions de réduction de Birch.

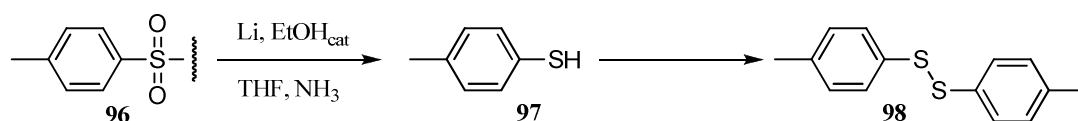


Schéma 3.12.

En plus du cyclophane, le disulfure **98** a été identifié dans le chromatogramme du GCMS. Ce disulfure a été obtenu à partir du thiol **97**, sous produit de réduction du groupement tosyl. Puis ce thiol a probablement été oxydé durant le traitement de la réaction pour obtenir le disulfure **98** (Schéma 3.12). Malgré le fait que la réaction n'ait pas été un succès lors des essais préliminaires, il a été possible d'identifier plusieurs des impuretés avec une analyse plus poussée du chromatogramme de GCMS obtenu (figure 3.6). Les composés proposés n'ont pas été isolés, mais l'hypothèse de ces structures repose sur les spectres de masses obtenus. En effet, le cyclophane **16** désiré et le disulfure **98** ont été observés par GCMS et par RMN ^1H . Les autres composés n'ont pas été identifiés sur les spectres RMN ^1H .

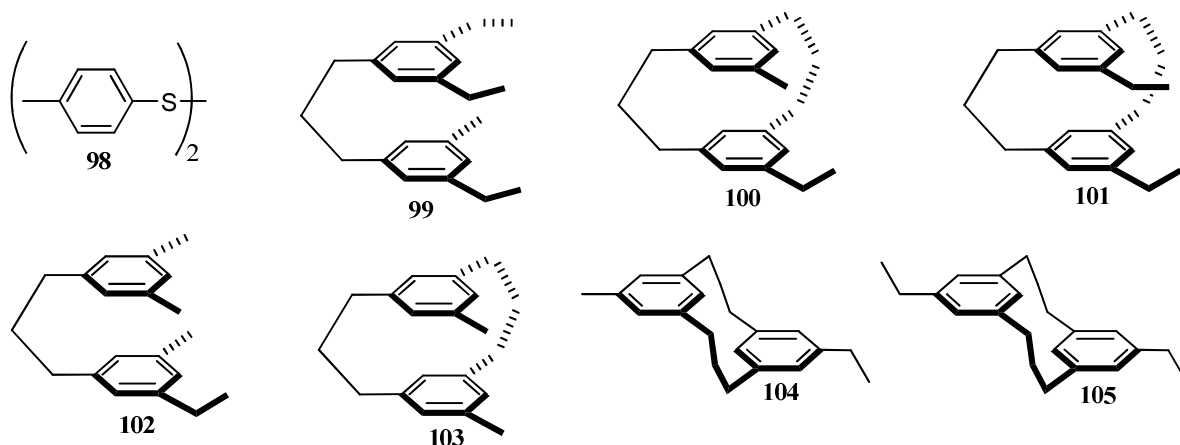


Figure 3.6. Différents produits potentiellement obtenus lors de la tentative de formation du cyclophane.

Tous ces composés (**99** à **105**) sont des sous-produits obtenus lors de la réaction de substitution nucléophile du TosMIC. De plus dans les conditions de réduction de Birch, tous les groupements tosylméthylisonitriles et bromures ont été réduits. Il a aussi été observé que certains composés comportent des atropoisomères. Dans les chromatogrammes de GCMS, il a été constaté que deux paires de composés possèdent les mêmes masses. Évidemment, il a été impossible de déterminer la structure exacte de chacun de ces isomères. Les composés **100** et **104** ont tous deux un $M^+ = 278$. Alors que les composés **101** et **105** sont aussi pairés entre eux et possèdent un $M^+ = 292$.

L'analyse de ces résultats a permis de constater que le problème de cette réaction provient de la première étape de la formation du cyclophane pour l'obtention le cyclophane **93**. La réaction étant incomplète, il y a plusieurs sous-produits observés. S'il est possible de mieux contrôler la formation de **93** pour l'obtenir dans un meilleur rendement ou pureté, il sera plus facile d'obtenir le cyclophane désiré **16** pour poursuivre la synthèse des ligands BHCC.

3.4.5. Synthèse non-symétrique du noyau cyclophane

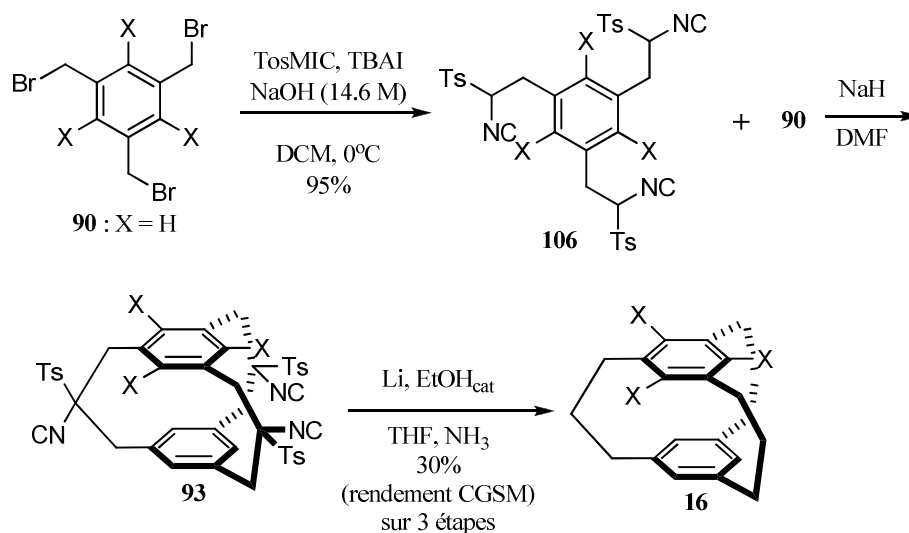


Schéma 3.13.

La méthode décrite dans la section précédente n'est pas la seule façon de préparer des cyclophanes. Il est possible de préparer les cyclophanes de façon séquentielle.^{23b,23c} Dans un premier temps, le bromure **90** a été alkylé avec le TosMIC pour l'obtention de l'intermédiaire **106**. Puis ce dernier a été mélangé

avec 1 équivalent de **90** pour former le précurseur **93**. Les hydrogènes de ces composés (**90**, **106**, **93** et **16**) ont été mis en évidence ($X = H$) pour bien illustrer la synthèse non-symétrique du cyclophane (Schéma 3.13). Puis le cyclophane **93** a été traité dans les conditions de réduction de Birch pour l'obtention du cyclophane **16**. Bien que les produits **106** et **93** ne peuvent être analysés ni par RMN 1H (présence de 3 centres chiraux sur chacune des molécules) ni par GCMS (produits non-volatils), il ont été formés puisqu'il a été possible d'observer du cyclophane **16** après la réduction de Birch.

En appliquant cette méthodologie, il est possible d'obtenir des cyclophanes non-symétriques si $X \neq H$. En plus de cette opportunité, lorsque la réaction a été analysé par GCMS, non seulement il a été possible d'observer une conversion pour obtenir le cyclophane **16**, mais à notre plus grande surprise, seul **16** et le disulfure **98** ont été observés. Par contre, bien qu'il semble être pur (c'est-à-dire sans aucune trace des produits **99** à **105**) par GCMS, le mélange réactionnel contient plusieurs impuretés visibles dans les spectres de RMN 1H . Maintenant les efforts restant à fournir dans la synthèse est de réussir à obtenir un échantillon du cyclophane **16** pur. Une recristallisation du mélange brut a été amorcée avec un mélange de DCM et de MeOH, mais elle n'a eu aucun succès. Le résidu doit être purifié par chromatographie éclairée, ce qui n'a pas encore été effectuée par manque de temps.

CHAPITRE 4 : INCONTOURNABLES INCOMPLETS

4.1. Introduction

Ce chapitre traite principalement des projets qui ont été débutés, mais qui n'ont pas assez de données pour être traités dans des chapitres individuels. Il est question de couvrir les progrès dans la synthèse d'une nouvelle hémicage portant des sites de reconnaissances phényltriazoles et les efforts mis dans la synthèse des ligands BHCB ainsi que les ligands BHCC.

4.2. Progrès dans la synthèse des ligands HC phényltriazole.

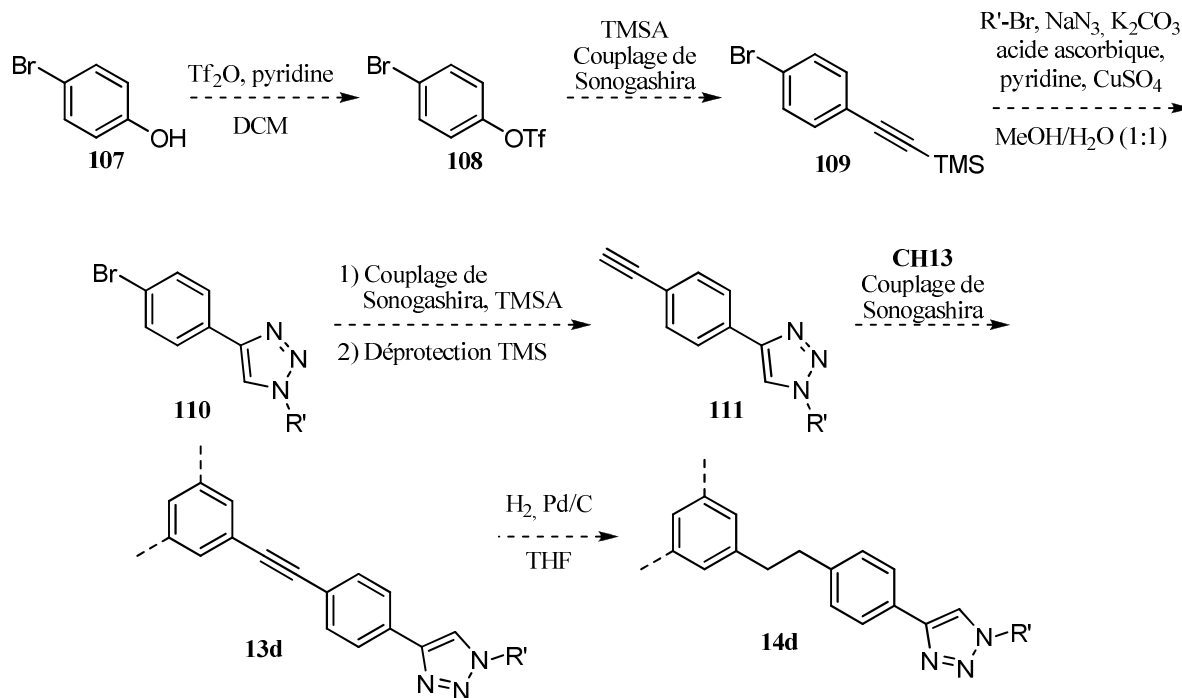


Schéma 4.1.

Deux voies de synthèse de ce ligand ont été planifiées. La première voie est similaire à celle décrite pour la préparation des ligands présentés dans le chapitre 1. Cette voie consiste à la préparation du site de reconnaissance avant la formation du tripod (Schéma 4.1). Le *p*-bromophénol **107** serait activé pour l'obtention du triflate **108**. Un couplage de Sonogashira serait effectué afin de créer l'alcyne **109**.

Ensuite, l'alcyne serait traité dans des conditions de chimie « click » pour l'obtention du triazole **110**. Par la suite, la formation de l'alcyne **111** par couplage de Sonogashira avec le TMSA serait suivie d'une déprotection du groupement TMS. Cet alcyne serait utilisé pour obtenir le tripod **13d** par couplage de Sonogashira. Ce tripod serait finalement hydrogéné pour laisser place au ligand HC **14d**. Dans cette voie de synthèse, le groupement R', qui serait ajouté lors de la formation du triazole par chimie « click », doit être un groupement insensible à l'hydrogénation tel qu'un groupement alkyle. En suivant cette voie de synthèse, il serait impossible d'obtenir un ligand HC avec un groupement benzyle en R'.

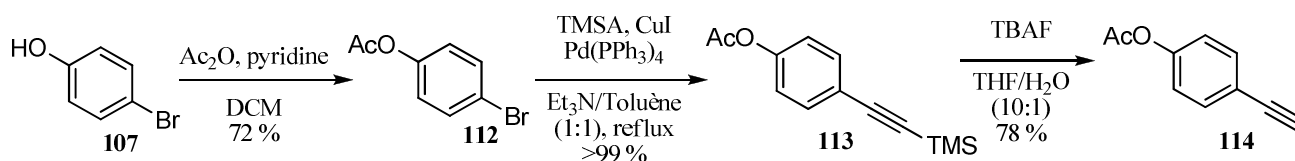


Schéma 4.2.

La seconde voie de synthèse devrait être plus sûre bien qu'elle soit légèrement plus longue, soit de 10 étapes au lieu de 7. La formation du groupement triazole est effectuée à la toute fin de la synthèse, donc il n'y a pas de limitation des groupements employés dans formation du triazole comme dans la première synthèse.

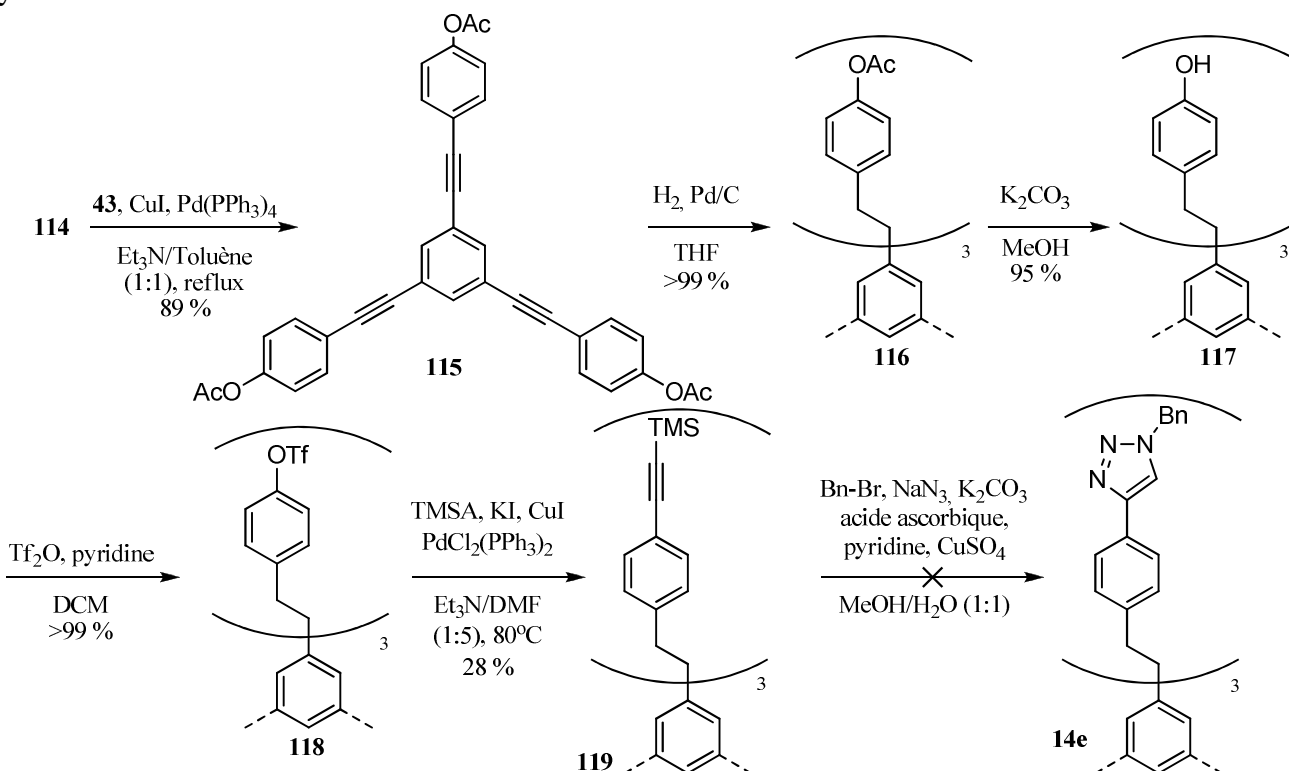


Schéma 4.3.

Tout comme dans la première synthèse, le *p*-bromophénol **107** a été utilisé comme produit de départ (Schéma 4.2). Le phénol a été protégé avec un groupement acétate pour obtenir **112** dans un bon rendement. Ce bromure et le TMSA ont été traités dans des conditions de couplage de Sonogashira pour obtenir quantitativement l'alcyne **113**. Le groupement TMS a été déprotégé avec une solution de TBAF dans le THF pour l'obtention de l'alcyne terminale **114**. Les conditions de déprotection employées lors de la synthèse des ligands HC dans le chapitre 1 ne peuvent pas être appliquées au substrat **113**. En employant une suspension de K₂CO₃ dans le MeOH le groupe protecteur du phénol, l'acétate, serait aussi clivé lors de la déprotection du TMS de l'alcyne. Ensuite l'alcyne **114** a été soumis dans les conditions de couplage de Sonogashira avec le tribromure **43** pour obtenir le trialcyne **115** avec d'excellents rendements (Schéma 4.3). Puis, les alcynes ont été hydrogénés pour obtenir quantitativement le composé **116**. Le phénol a été déprotégé dans une suspension de K₂CO₃ dans le MeOH pour obtenir le triol **117**. Ce dernier a été directement utilisé pour former quantitativement le triflate **118**.

Tableau 4.1. Conditions du couplage de Sonogashira pour obtenir **119**.

Entrée	Réactifs (équiv.)	Solvants (ratio)	Résultat
1	TMSA (4.00), CuI (0.08), Pd(PPh ₃) ₄ (0.10)	Et ₃ N/toluène (1:1) ^a	100 % produit de départ récupéré
2	TMSA (4.50), CuI (0.30), PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (0.10), KI (3.00)	Et ₃ N/DMF (1:5) ^a	28 % du produit désiré 119
3	TMSA (4.00), CuI (0.12), PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (0.06), LiCl (4.50)	<i>i</i> -Pr ₂ NH/DMF (3:1) ^b	Décomposition

a) La réaction a été chauffée à 80°C pendant 20 h. b) La réaction a été chauffée à 120°C au micro-onde pendant 5 min, 100% **118** observé, la réaction a encore été chauffé à 120°C au micro-onde pendant 30 min.

Le triflate **118** a été soumis à différentes conditions de couplage de Sonogashira (Tableau 4.1). Le trialcyne **119** a seulement été observé dans les conditions de l'entrée 2 inspirées d'un exemple de couplage de Sonogashira sur un triflate dans la littérature.³³ Le triflate **118** a été traité dans les conditions de l'entrée 3 inspirées elles aussi d'un autre exemple dans la littérature,³⁴ pour tenter d'augmenter le rendement du couplage. Le chauffage de la réaction a été effectué dans un micro-onde (200 watts, pression max : 200 psi, 5 min) à 120°C, mais le triflate de départ (**118**) a été récupéré. Pour

tenter de pousser la réaction, le produit récupéré a été soumis dans les mêmes conditions à nouveau. Cette fois, la réaction a été chauffée pendant 30 minutes, mais seulement des produits de décomposition ont été observés. Bien que le trialcyne **119** ait été récupéré en petite quantité, il a été possible de tenter la chimie « click » pour former le triazole **14e**.

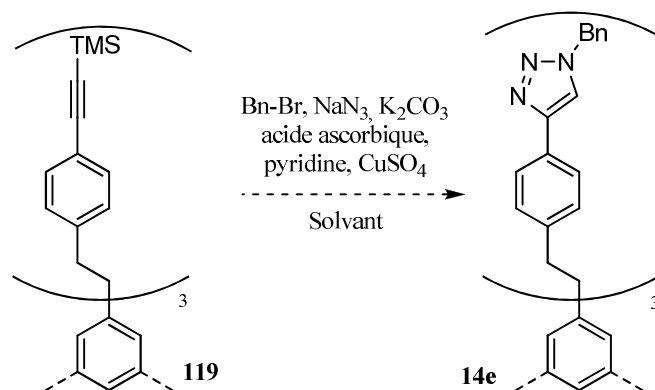


Schéma 4.4.

Tableau 4.2. Tentatives de réaction « click ».

Entrée	Solvants	Résultat
1 ^a	MeOH/H ₂ O (1:1)	100 % produit de départ récupéré
2 ^a	THF/MeOH/H ₂ O (14:5:1)	100 % produit de départ récupéré
3 ^b	THF	Impossible d'identifier les produits obtenus

a) Conditions : **119** (1.00 équiv.); BnBr (3.36 équiv.); acide ascorbique (1.20 équiv.); CuSO_4 (0.60 équiv.); pyridine (20.0 équiv.); K_2CO_3 (5.50 équiv.); NaN_3 (3.66 équiv.), t.a. 20 h. b) Conditions : **120** (1.00 équiv.); BnN_3 (4.00 équiv.); acide ascorbique (1.20 équiv.); CuSO_4 (0.60 équiv.); pyridine (20.0 équiv.); t.a. 20 h.

La réaction a été essayée à plusieurs reprises, mais dans tous les cas le résultat fut un échec (Tableau 4.2). Dans le mélange de solvants de l'entrée 1, le trialcyne **119** n'est pas soluble et il demeure sur les parois du milieu réactionnel sans réagir. Ces premières conditions sont celles développées dans notre laboratoire.³⁵ La réaction a été essayée de nouveau, mais en solubilisant le trialcyne **119** dans le THF et une solution de H₂O dans le MeOH a été ajoutée jusqu'au maximum de la solubilité de **119**. Cependant, seulement le produit de départ a été récupéré encore une fois (entrée 2). Puis, les groupements TMS ont été clivés avec une solution de TBAF dans le THF pour récupérer l'alcyne **120**. Ce dernier a été soumis

aux conditions de réaction « click » légèrement différentes développées par Sharpless,³⁶ mais cette fois il a été impossible d'identifier les produits obtenus (entrée 3).

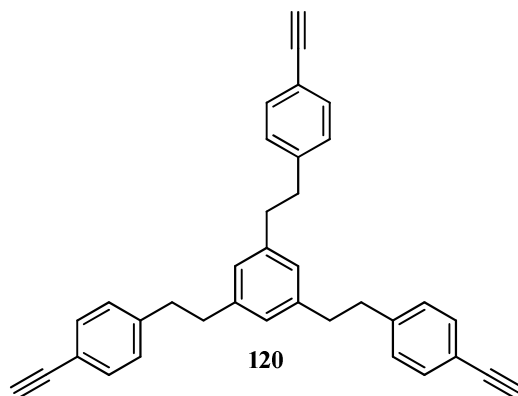


Figure 4.1. Trialkyne déprotégé **120**.

Malheureusement, la synthèse du ligand HC n'a pu être terminée par manque de matériel. De plus, dans cette synthèse partielle du ligand HC **14e**, l'étape du dernier couplage de Sonogashira, celle pour l'obtention de l'alkyne **119**, semble être plus difficile et une optimisation des conditions doit être effectuée. L'alkyne **119** qui a été employé lors de la chimie « click » est très lipophile et de ce fait très peu soluble dans les solvants polaires utilisés pour la chimie « click ». Donc le composé demeure hors de la solution, faisant en sorte qu'il ne réagit pas du tout, puis il est récupéré lors du traitement de la réaction. À ce moment, tous les intermédiaires avancés ont été consommés en majorité. Afin de poursuivre cette synthèse, les substrats de départ devront être préparés de nouveau.

4.3. Ligands BHC

Dans cette section les plans de synthèse pour les deux ligands BHC seront décrits. Dans le cadre de la complexation des ligands HC, il a été démontré que deux énantiomères ont été formés. Le centre métallique est de chiralité Δ ou Λ . Donc cette chiralité se retrouvera aussi dans le cas des ligands BHC (Figure 4.2). En effet, lorsqu'un seul équivalent de métal sera complexé dans le site de reconnaissance (**121**), deux énantiomères seront générés, l'un dont la chiralité de « M » (le centre métallique) est Δ et l'autre Λ . Puis, lorsqu'un second équivalent de métal sera complexé (**122**), trois nouveaux produits

seront générés, deux énantiomères où la chiralité des deux métaux est la même (soit tous deux Δ ou Λ) ainsi qu'un dernier isomère où la chiralité des deux centres métalliques est différente.

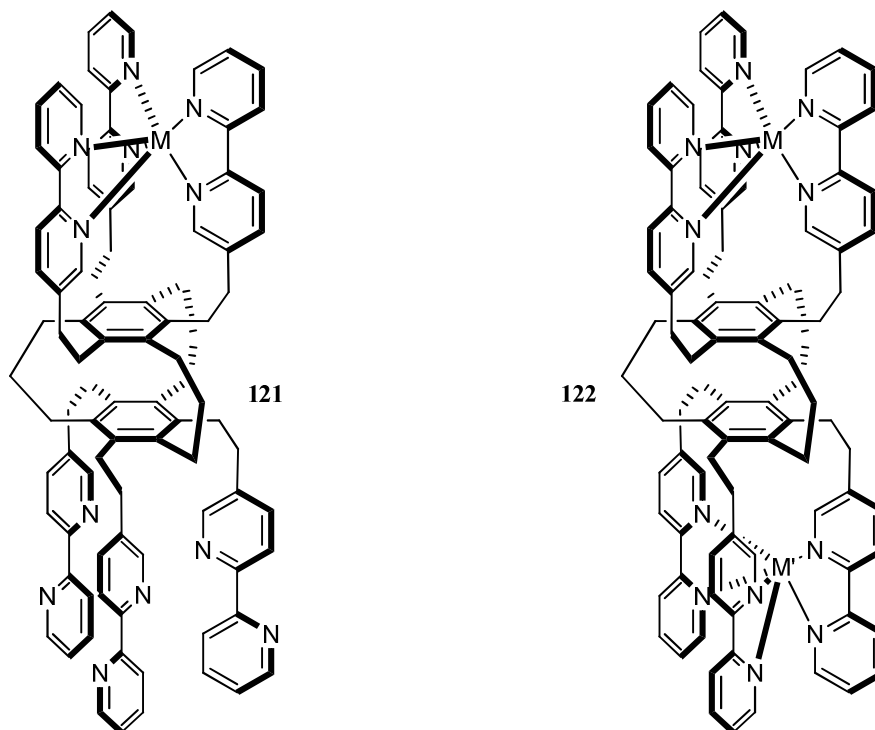


Figure 4.2. Complexes BHCC-BPy avec 1 équiv. (gauche) ou 2 équiv. (droite) d'un métal.

4.3.1. Effort vers la synthèse des ligands BHCC et leurs complexes

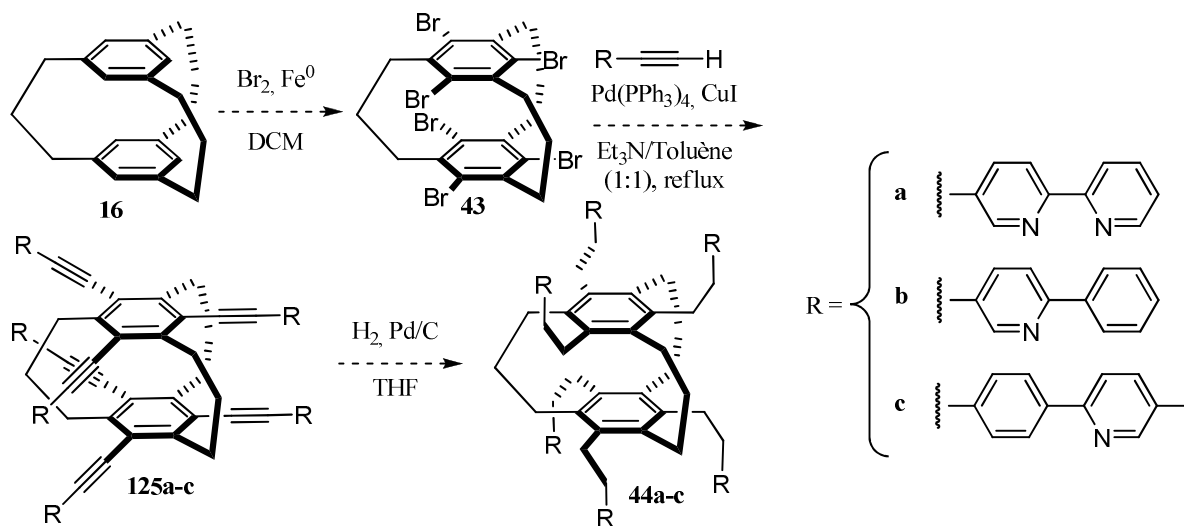


Schéma 4.5.

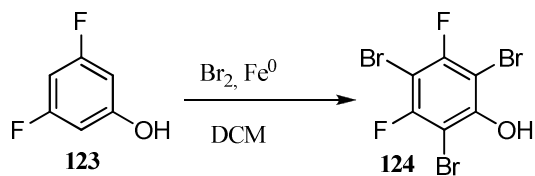


Schéma 4.6.

La synthèse de ces ligands n'a pas pu être débutée. En effet, le noyau cyclophane nécessaire n'a pas encore été complété. La voie de synthèse qui a été envisagée débute avec la bromation du cyclophane **16** (Schéma 4.5). Contrairement aux conditions employées dans la section 3.3.2., le cyclophane ne peut pas être ajouté goutte à goutte puisque ce dernier est un solide. Les conditions employées seront dérivées d'un exemple de la littérature pour effectuer la bromation dans une solution de DCM (Schéma 4.6).³⁷ Puis, le cyclophane bromé **45** sera soumis aux conditions de couplage de Sonogashira tel que développées dans le laboratoire et décrites dans le chapitre 1. Tout comme dans la synthèse des ligands HC, il est possible d'installer le site de reconnaissance voulu en employant l'alcyne qui convient pour obtenir **125a-c** (où R = l'alcyne du site de reconnaissance utilisé dans le couplage de Sonogashira). Cet intermédiaire sera alors hydrogéné afin d'obtenir un ligand BHCC (**44a-c**). Des études des propriétés photophysiques et électroniques seront effectuées sur les différents ligands BHCC et leurs complexes.

4.3.2. Effort vers la synthèse des ligands BHCB et leurs complexes

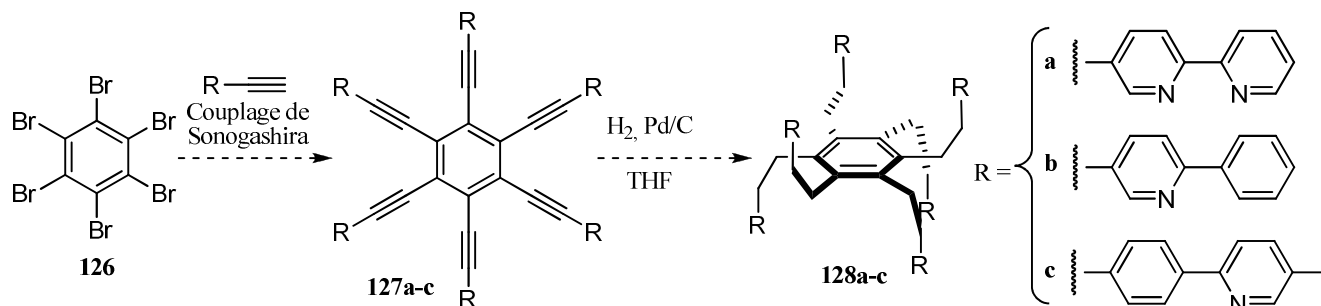


Schéma 4.7.

Ce ligand est une variation du ligand BHCC, mais sans la portion du cyclophane. Cette modification devrait affecter la communication entre les deux portions HC. Les ligands BHCB seront synthétisés de façon similaire aux ligands HC (Schéma 4.7). L'hexabromobenzène **126** sera utilisé comme molécule de départ pour l'obtention de **127a-c** par couplage de Sonogashira avec l'un des alcynes des sites de

reconnaissance. Puis ce composé sera hydrogéné afin d'obtenir le ligand BHCB **128a-c** désiré. Avant de tenter les réactions de couplage de Sonogashira sur les alcynes **71**, **73** ou **75**, le couplage a été tenté entre **126** et le TMSA (Schéma 4.8).³⁸ Malheureusement, cet essai s'est avéré un échec. Par la suite, des essais de couplage de Stille³⁹ et de Negishi⁴⁰ ont été tentés, mais encore une fois sans succès (Tableau 4.3). La formation de **127a** a été tentée, mais un solide noir et insoluble est apparu après l'addition du ZnCl₂.

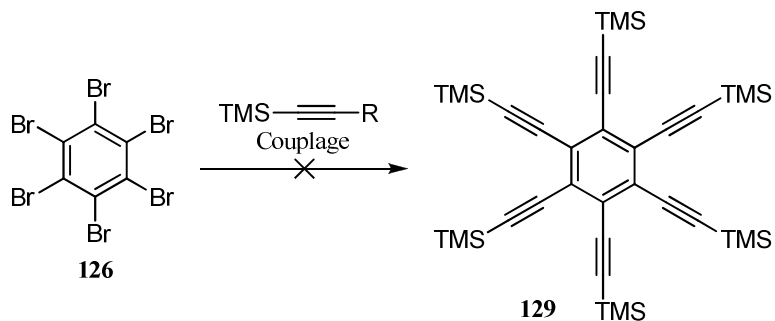


Tableau 4.3. Tentative de formation de **129**.

Entrée	R	Réactifs (équiv.) et solvants ^a	Résultats
1	H	CuI (0.08); PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (0.10); alcyne (8.00); Et ₃ N/toluène (1:1)	Structures impossibles à déterminer
2	SnMe ₃ ^b	PdCl ₂ (MeCN) ₂ (0.17); alcyne (7.80); DMF	Aucune progression observée
3	ZnCl ^c	Pd(PPh ₃) ₄ (0.20); alcyne (6.30); THF	Structures non-identifiable
4	ZnCl ^c	Pd(PPh ₃) ₄ (0.20); alcyne (10.00); THF/toluène (10:7)	Structures non-identifiable
5	ZnCl ^c	Pd(PPh ₃) ₄ (0.20); alcyne (10.00); THF/toluène (1:1)	Structures non-identifiable
6	ZnCl ^c	Pd(PPh ₃) ₄ (0.20); alcyne (10.00); THF/toluène (10:7)	Plusieurs signaux aromatiques observés
7	ZnCl ^c	Pd(PPh ₃) ₄ (1.00); alcyne (100); THF/toluène (6:5)	Structures non-identifiable

a) 1.00 équiv. de **126**. b) Cet alcyne a été préparée comme décrit dans la littérature³⁹ et purifiée par distillation sous pression réduite. c) La solution de cet alcyne a été préparée comme décrit.⁴⁰

Une synthèse très différente des synthèses décrites pour les ligands HC et les ligands BHCC sera expérimentée pour obtenir des ligands BHCB. Dans cette synthèse, il n'y a pas de couplage de Sonogashira pour fixer les sites de reconnaissance sur le noyau aromatique. De plus, le noyau aromatique servant d'ancrage aux sites de reconnaissance sera construit à la toute fin avec les bras déjà installés. Cette voie de synthèse exploitera la possibilité de faire une cyclotrimérisation d'alcynes pour former le cycle aromatique.⁴¹

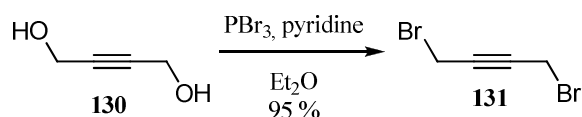


Schéma 4.9.

Afin de procéder dans cette voie de synthèse, deux nouveaux précurseurs doivent être préparés. Le bromure **131** a été obtenu rapidement et dans un bon rendement tel que rapporté dans la littérature (Schéma 4.9).⁴²

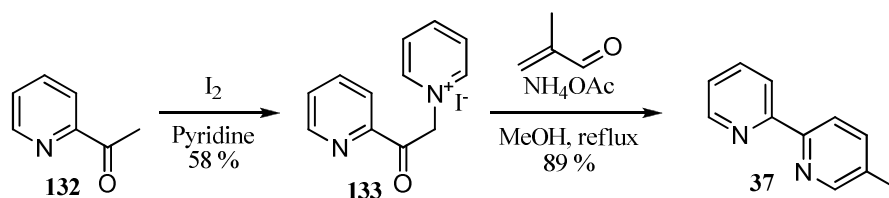


Schéma 4.10.

Le second précurseur a aussi été préparé rapidement (Schéma 4.10). Le sel de pyridinium **133** a été préparé à partir de **132** en présence d'iode moléculaire dans la pyridine. Puis ce sel a été traité dans les conditions de réaction de Kröhnke pour obtenir le bipyridine **37** avec un excellent rendement. Il sera possible de varier les sites de reconnaissance en préparant différentes phénylpyridines soit dans une réaction de Kröhnke ou par couplage croisé.

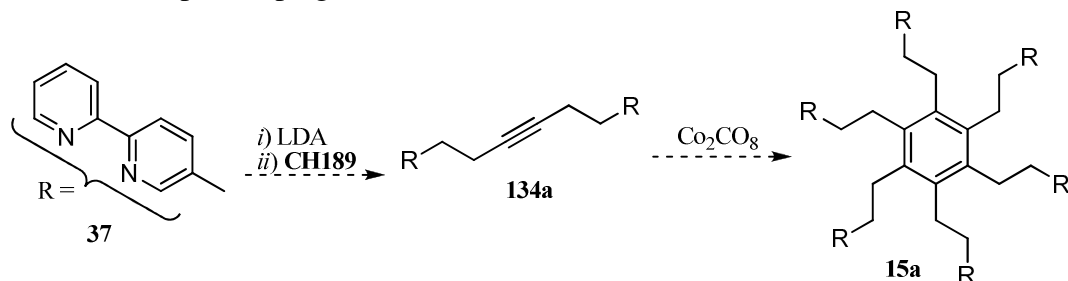


Schéma 4.11.

Les réactions suivantes n'auront pas été essayées, mais le plan de synthèse alternatif sera décrit. Le groupement méthyle de la bipyridine **37** peut subir une déprotonation par le LDA. Cet anion sera additionné au bromure **131** afin d'obtenir l'alcyne **134a**. Puis l'alcyne ainsi récupéré sera traité avec du Co_2CO_8 ^{41a} ou un complexe de ruthénium^{41b} afin d'obtenir le produit de trimérisation, soit le ligand BHCB **15a** (Schéma 4.11). Des études des propriétés photophysiques et électroniques seront effectuées sur les différents ligands BHCB et leurs complexes.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La première étude décrite fut la préparation et l'optimisation de la synthèse des ligands HC. Ces derniers ont été synthétisés d'une façon différente de ce qui est reporté dans la littérature. De plus, la synthèse développée permet de moduler facilement les ligands afin d'obtenir différents ligands rapidement. Les rendements globaux des ligands HC sont 24% (6 étapes), 65% (5 étapes) et 54% (6 étapes) respectivement pour **14a**, **14b** et **14c**. Les complexes neutres d'iridium **77** et **78** ont été obtenus avec des rendements respectifs de 37% et 33%. Les propriétés photophysiques de ces complexes ont été mesurées, compilées et analysées par mon collègue Sébastien Ladouceur. Ces données ont été comparées au complexe de von Zelewsky et au complexe *fac*-Ir(ppy)₃. Le complexe chargé de ruthénium **79** a été obtenu dans un rendement de 56%. De ces trois complexes synthétisés, seul le complexe d'iridium **77** n'a pas été caractérisé par cristallographie par diffraction de rayons X.

La préparation du [3₃](1,3,5)cyclophane **16** a débuté, mais une importante quantité de sous produits était toujours obtenue et le cyclophane désiré se retrouvait en infime quantité. Lorsque la préparation du cyclophane a été tentée étape par étape, il a été possible d'éliminer presque la totalité des sous-produits formés. Puisque le cyclophane **16** n'a pas encore été isolé, il n'a pas été possible de débiter la première synthèse des ligands BHCC. Puis la synthèse d'un nouveau ligand HC (**14e**) a été entamée, mais il a été impossible de la terminer. Le couplage de Sonogashira sur le triflate **118** a été plus difficile que prévu, car seulement 28% de l'alcyne **119** nécessaire à la formation du triazole a été récupéré. Malgré les trois tentatives, la chimie « click » n'a pas fonctionné tel que prévu. Finalement, quelques essais pour préparer des ligands BHCB ont été tentés, mais sans succès. Il a été impossible de reproduire certains résultats de la littérature. Les efforts mis sur les ligands BHC ont été concentrés sur la préparation des ligands BHCC et la formation d'un cyclophane en utilisant des conditions différentes de ce qui a été rapportée dans la littérature.

EXPERIMENTAL SECTION

General

Commercial chemicals were used as supplied. All reactions were performed using standard Schlenck techniques under inert (N_2) atmosphere. Flash column chromatography was performed using silica gel (Silica-P from Silicycle, 60 Å, 40-63 μ m). Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed with glass backings (250 μ m with indicator F-254). Compounds were visualized under UV light. GCMS samples were separated on a Shimadzu (GC-2010) HP5-MS 30 m x 0.25 mm ID x 0.25 μ m film thickness column. 1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on either of the following spectrometers: a Bruker Avance at 300 MHz and 75 MHz, respectively; a Varian INOVA at 400 MHz and 100 MHz, respectively; a Varian INOVA at 600MHz and 150 MHz, respectively. COSY and NOESY were recorded on a Varian INOVA spectrometer at 400 MHz or Varian INOVA spectrometer at 600MHz. DQCOSY, HMBC_{H-C} were recorded on a Varian INOVA spectrometer at 600MHz for 1H and 150 MHz for ^{13}C . The following abbreviations have been used for multiplicity assignments: “s” for singlet, “d” for doublet, “t” for triplet, “m” for multiplet, and “br” for broad. Deuterated chloroform ($CDCl_3$) was used as the solvent of record except where noted below. Melting points (mp's) were recorded using open end capillaries on a Meltemp melting point apparatus. High and low resolution mass spectra were recorded with a VG Micromass ZAB-2F spectrometer. All reaction solvents were dried through a Pure SolvTM solvent purification system. The solvents that were not purified in the Pure SolvTM are reported in table G.1.

Table G.1. Drying agents for solvent distillation.

Solvent	Drying agent
<i>N,N</i> -Diisopropylamine	Calcium hydride
<i>N,N,N</i> -triethylamine	Calcium hydride

Synthesis procedures

Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)



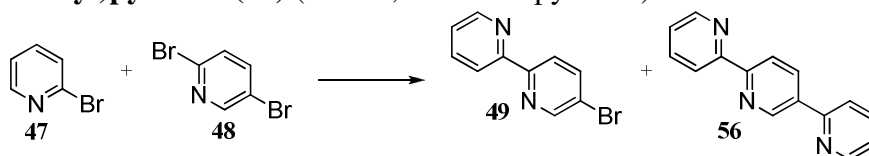
To a suspension of PdCl_2 (1.0 g, 5.6 mmol, 1.0 equiv.) in degassed DMSO (56 mL) was added PPh_3 (7.4 g, 28 mmol, 5.0 equiv.). The reaction mixture was heated at 110°C until all is dissolved into an orange solution. The heating was stopped and the N_2H_4 (1.1 mL, 22.6 mmol, 4.0 equiv.) was added over 2 min. The solution turned from orange to yellow once the N_2H_4 was added. The reaction was left to stir vigorously for 16 h and then cooled to room temperature. The yellow precipitate was filtered under N_2 and washed with EtOH (3 x 75 mL) and then with Et_2O (3 x 75 mL). The solid was dried under vacuum to yield 6.2 g (95%) of a canary yellow solid.

Copper(I) iodide recrystallisation



To a solution of KI (135 g, 813 mmol, 12.0 equiv.) and commercial CuI (13.2 g, 69.3 mmol, 1.0 equiv.) in water (100 mL) was added activated charcoal (6 g). The mixture was stirred vigorously for 0.5 h. The mixture was then filtered through a Celite® plug and washed with water (10 mL). The solution was then diluted with water (400 mL) and cooled at 0°C . A white solid started to precipitate. The white precipitate was then filtered under a constant N_2 flow. The solid was then washed with water (2 x 100 mL), acetone (2 x 80 mL) and Et_2O (2 x 80 mL). The white solid was then dried under vacuum to yield 10.8 g (82%).

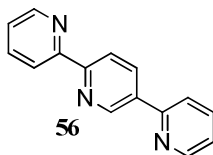
2-(5-Bromopyridin-2-yl)pyridine (49) (from 2,5-dibromopyridine)



To a solution of 2-bromopyridine (47) (635 μL , 6.64 mmol, 1.05 equiv.) in THF (6.5 mL) at -78°C was added *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 2.8 mL, 7.0 mmol, 1.1 equiv.) over 0.15 h. The mixture was stirred for 0.25 h at -78°C , then a solution of ZnCl_2 (949 mg, 6.96 mmol, 1.1 equiv.) in THF (6.5 mL) was cannulated over 0.10 h. The flask was washed twice with THF (1 mL). The mixture was heated at room temperature and stirred for 1.50 h. The zincate solution was cannulated into a mixture of 2,5-dibromopyridine (48) (1.50 g, 6.33 mmol, 1.0 equiv.) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (365 mg, 0.316 mmol, 0.05 equiv.) in THF (6.5 mL). The flask was washed twice with THF (1.5 mL). The reaction mixture was heated to reflux for 16 h. The reaction was followed by GCMS and 100% conversion was observed, along with the desired product 2-(5-bromopyridin-2-yl)pyridine (49) was found 2-(5-(pyridin-2-yl)pyridin-2-

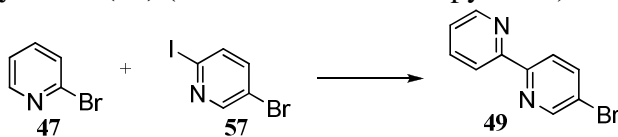
yl)pyridine (**56**). The mixture was cooled to room temperature. Upon cooling, a gray solid precipitated. The solid was filtered and washed with THF (2 x 10 mL). The solid and the filtrate were both treated separately. To the white solid and the filtrate was added an aqueous solution of EDTA:NaHCO_{3(sat.)} (1:1, 15 mL) and stirred for 1.50 h at room temperature. To the mixture was added DCM and then the phases were separated. The organic phase was washed with an aqueous solution of EDTA:NaHCO_{3(sat.)} (1:1, 2 x 15 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure then in vacuo. The residues from the solid and the filtrate were purified by flash chromatography separately (10 – 20% EtOAc/hexanes and then flushed with 100% EtOAc on silica) to yield, respectively, 628 and 320 mg of a white solid (combined yield : 64%). **R_f**: 0.38 (20:78:2 EtOAc/Hexanes/Et₃N). **Mp**: 75-78°C. **Litt.**: 74-75°C.⁴³ **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.72 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.68 (d, J = 4.7 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.32 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.96 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 7.82 (td, J = 7.8, 1.8 Hz, 1 H), 7.33 (ddd, J = 7.3, 4.7, 1.1 Hz, 1H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 155.1, 154.6, 150.1, 149.2, 139.4, 137.0, 123.9, 122.3, 121.1, 120.9. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 234 (M⁺), 236, 155. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 233.9793 **Found**: 233.9797. The ¹H and ¹³C NMR spectrum each correspond to that found in the litterature.⁴³

2-(5-Pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridine (56) (recovered in the previous Negeshi reaction)



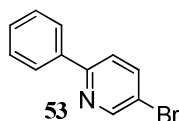
The following compound was recovered when each of the silica gel columns for the solid and the filtrate residues were washed with 100% EtOAc to yield, respectively, 115 and 320 mg as a white solid (combined yield: 21%). **R_f**: 0.27 (49:49:2 EtOAc/Hexanes/Et₃N). **Mp**: 154-156°C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 9.28 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 8.76 (d, J = 4.8 Hz, 1 H), 8.72 (d, J = 4.4 Hz, 1 H), 8.40-8.55 (m, 3 H), 7.75-7.90 (m, 3 H), 7.25-7.40 (m, 2 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 156.4, 156.0, 154.8, 150.3, 149.5, 147.9, 137.2 (2C), 135.4, 134.8, 124.1, 123.1, 121.5, 121.1, 120.8. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 233 (M⁺), 155, 78. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 233.0953 **Found**: 233.0955.

2-(5-Bromopyridin-2-yl)pyridine (49) (from 5-bromo-2-iodopyridine)



To a solution of 2-bromopyridine (**47**) (4.8 mL, 50 mmol, 1.05 equiv.) in THF (65 mL) at -78°C was added *n*-BuLi (2.2 M in hexanes, 24 mL, 52 mmol, 1.1 equiv.) over 0.40 h. The mixture was stirred for 0.50 h at -78°C , then a solution of ZnCl_2 (7.1 g, 52 mmol, 1.1 equiv.) in THF (60 mL) was canulated over 0.40 h. The flask was washed twice with THF (2.5 mL). The mixture was heated at room temperature and stirred for 2.00 h. The zincate solution was canulated into a mixture of 5-bromo-2-iodopyridine (**57**) (13.5 g, 47.6 mmol, 1.0 equiv.) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.75 g, 2.38 mmol, 0.05 equiv.) in THF (60 mL). The flask was washed twice with THF (5 mL). The reaction mixture was heated to reflux for 16 h. The reaction was followed by GCMS and 100% conversion was observed. The mixture was cooled to room temperature. Upon cooling, a gray solid precipitate was observed. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure, but not dried. The suspension was cooled at -20°C . The gray solid was filtered and washed with cold THF (2 x 20 mL). The solid and the filtrate were both treated separately. To the gray solid and the filtrate was added an aqueous solution of $\text{EDTA}:\text{NaHCO}_3(\text{sat.})$ (1:1, 15 mL) and stirred for 2.00 h at room temperature. To the mixture was added DCM and then the phases were separated. The organic phase was washed with an aqueous solution of $\text{EDTA}:\text{NaHCO}_3(\text{sat.})$ (1:1, 2 x 15 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure then in vacuo. The residues were purified by flash chromatography separately (15% EtOAc/hexanes on silica) to yield 7.34 and 1.15 g as a white solid (total 75% yield). Characterisation was previously described.

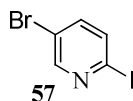
5-Bromo-2-phenylpyridine (**53**)



To a solution of bromobenzene (**55**) (699 μL , 6.64 mmol, 1.05 equiv.) in THF (6 mL) at -78°C was added *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 2.8 mL, 7.0 mmol, 1.1 equiv.) over 0.10 h. The mixture was stirred for 0.25 h at -78°C , then a solution of ZnCl_2 (949 mg, 6.96 mmol, 1.1 equiv.) in THF (6 mL) was canulated over 0.10 h. The flask was washed twice with THF (1 mL). The mixture was heated at room temperature and stirred for 2.00 h. The zincate solution was canulated into a mixture of 2,5-dibromopyridine (**48**) (1.50 g, 6.33 mmol, 1.0 equiv.) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (365 mg, 0.316 mmol, 0.05 equiv.) in THF (6 mL). The flask was washed twice with THF (2.5 mL). The reaction mixture is heated to reflux for 16 h. The reaction was followed by GCMS and 100% conversion was observed. The mixture was cooled to room temperature. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure to remove most of the THF. To the mixture was added an aqueous solution of $\text{EDTA}:\text{NaHCO}_3(\text{sat.})$ (1:1, 15 mL) and stirred for 2.00 h at room temperature. To the mixture was added DCM and then the phases

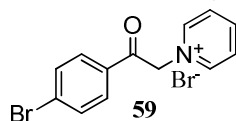
were separated. The organic phase was washed with an aqueous solution of EDTA:NaHCO_{3(sat.)} (1:1, 2 x 15 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure then in vacuo. The residues was purified by flash chromatography (5 – 10% EtOAc/hexanes on silica) to yield 1.33 g as a white solid (90%). **R_f**: 0.21 (5% EtOAc/Hexanes). **Mp**: 68-71°C. **Litt.**: 65-66°C.⁴⁴ **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.74 (d, J = 2.3 Hz, 1 H), 7.96 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 2 H), 7.88 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1 H), 7.63 (d, J = 8.5 Hz, 1 H), 7.40-7.50 (m, 3 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 156.0, 150.8, 139.4, 138.2, 129.5, 129.0 (2 C), 126.9 (2 C), 121.8, 119.4. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 233 (M⁺), 235, 154, 77. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 232.9840 **Found**: 232.9834. The ¹H and ¹³C NMR spectrum corresponds to that found in the litterature.⁴⁵

5-Bromo-2-iodopyridine (57)



To a mixture of 2,5-dibromopyridine (**48**) (4.00 g, 16.9 mmol, 1.0 equiv.) and KI (8.40 g, 50.7 mmol, 3.0 equiv.) was added HI (48 % wt., 20 mL). The reaction mixture was heated at reflux for 72h. The reaction was followed by GCMS and 100% conversion was observed. The reaction was cooled at 0°C. An aqueous solution of KOH (40 %, 30 mL) followed by Et₂O (30 mL) was added. The layers were separated and the aqueous phase was washed with Et₂O (2 x 30 mL). The combined organic phases were dried on MgSO₄, filtered and concentrated. The residue was purified by flash chromatography (5 % EtOAc/hexanes on silica) to yield 3.5 g as a white solid (74 %). **R_f**: 0.35 (5% EtOAc/Hexanes). **Mp**: 111-113°C. **Litt.**: 112.5-113.5°C.⁴⁶ **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.43 (d, J = 2.5 Hz, 1 H), 7.59 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.43 (dd, J = 8.3, 2.6 Hz, 1 H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 152.1, 140.5, 136.3, 121.4, 115.4. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 283 (M⁺), 285, 156, 158. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 282.8494 **Found**: 282.8493. The ¹H and ¹³C NMR spectrum correspond to that found in the litterature.⁴⁶

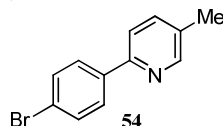
1-(2-(4-Bromophenyl)-2-oxoethyl)pyridinium bromide (59)



To pyridine (16 mL) was added 2-bromo-1-(4-bromophenyl)ethanone (**58**) (4.00 g, 14.4 mmol, 1.0 equiv.). The reaction was stirred for 0.25 h. A white solid was form as fast as the starting material was added. The mixture was filtered onto Buckner and washed with Et₂O (4 x 20 mL). The solid was dried

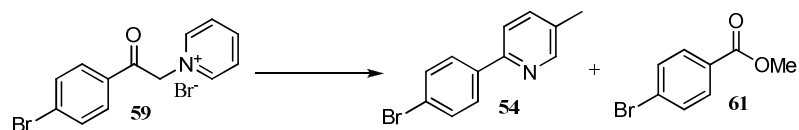
on in vacuo 16 h to yield 5.0 g of a white solid (98%). **Mp:** (dec.) 243°C. **Litt.:** (dec.) 243°C.⁴⁷ **¹H NMR (400 MHz, MeCN-d₃) δ (ppm):** 8.79 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 8.65 (dd, J = 7.9, 7.9 Hz, 1H), 8.14 (dd, J = 7.1, 7.1 Hz, 2H), 8.00 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.38 (s, 2 H).

2-(4-Bromophenyl)-5-methylpyridine (54)



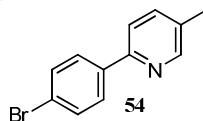
To a solution of 1-(2-(4-bromophenyl)-2-oxoethyl)pyridinium bromide (**59**) (4.00 g, 11.2 mmol, 1.0 equiv.) in MeOH (30 mL) was added NH₄OAc (4.30 g, 56.0 mmol, 5.0 equiv.). The mixture was degassed 3 times and methacrolein (930 μL, 11.2 mmol, 1.0 equiv.) was added and the mixture was degassed once more with N₂. The mixture was heated to reflux for 16 h. The reaction was followed by TLC. The reaction was cooled and poured into water (60 mL) and extracted with hexane (5 x 50 mL). The organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure to yield 2.37 g of a light yellow solid (85%). **R_f:** 0.38 (10% EtOAc/Hexanes). **Mp:** 99-103°C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 8.51 (s br, 1H), 7.85 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.50–7.60 (m, 4H), 2.37 (s, 3H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 153.6, 150.3, 138.4, 137.5, 132.1, 131.9 (2C), 128.3 (2C), 123.1, 119.9, 18.3. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z):** 247 (M⁺), 249, 168. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated:** 246.9997 **Found:** 247.0000. The ¹H NMR spectrum corresponds to that found in the literature.⁴⁸

Problematic Kröhnke reaction



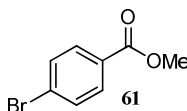
To a solution of 1-(2-(4-bromophenyl)-2-oxoethyl)pyridinium bromide (**59**) (18.5 g, 51.8 mmol, 1.0 equiv.) in MeOH (150 mL) was added NH₄OAc (20.0 g, 259 mmol, 5.0 equiv.). The mixture was degassed 3 times and methacrolein (4.3 μL, 52 mmol, 1.0 equiv.) was added and the mixture was degassed once more with N₂. The mixture was heated to reflux for 16 h. The reaction was followed by TLC. The reaction was cooled and poured into water (300 mL) and extracted with hexane (5 x 150 mL). The organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (10 % EtOAc/hexane on silica).

2-(4-Bromophenyl)-5-methylpyridine (**54**)



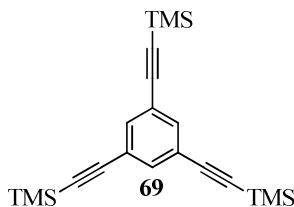
White solid. Yield : 41% (5.3 g). Characterisation was as previously described.

Methyl 4-bromobenzoate (**61**)



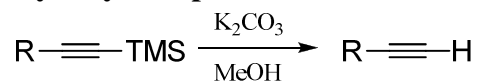
Light brown solid (3.9 g, 35 %). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.56 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 3.90 (s, 3 H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 166.4, 131.8, 131.2, 129.1, 128.1, 52.4. **LR-MS (EI, 70eV)** (m/z): 214 (M^+), 216, 185, 183, 157, 155, 135, 104. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated:** 213.9629 **Found:** 213.9632. The ^1H and ^{13}C NMR spectra corresponds to that found in the literature.⁴⁹ The crystals were grown by slow cooling of a hot hexane solution of methyl 4-bromobenzoate. X-Ray structure was obtained (Figure A.1) and the diffraction coordinates are given in the annex 6. **X-Ray Crystallography.** The crystals were grown by slow cooling of a hot hexane solution of methyl 4-bromobenzoate. One single crystal of 0.05 X 0.30 X 0.60 mm³ was mounted using a glass fiber on the goniometer. Data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 automatic diffractometer at the Université de Sherbrooke using omega scans at 193(2) K. The DIFRAC⁵⁰ program was used for centering, indexing, and data collection. One standard reflection was measured every 100 reflections, no intensity decay was observed during data collection. The data were corrected for absorption by empirical methods based on psi scans and reduced with the NRCVAX⁵¹ programs. They were solved using SHELXS-97⁵² and refined by full-matrix least squares on F^2 with SHELXL-97⁵². The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were placed at idealized calculated geometric position and refined isotropically using a riding model. A summary of the refinement parameters and the resulting factors (Table A.1), atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Table A.2), bond lengths (Table A.3), angles (Table A.3), anisotropic displacement parameters (Table A.4), hydrogen coordinates (Table A.5), isotropic displacement parameters (Table A.5) and torsion angles (Table A.6) for methyl 4-bromobenzoate (**61**) are given in the annex 6.

1,3,5-Tris(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzene (**69**)



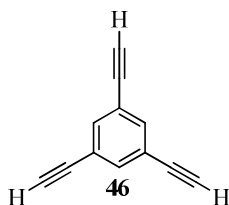
To a solution of 1,3,5-tribromobenzene (**43**) (3.00 g, 9.53 mmol, 1.0 equiv.) in Et₃N/Toluene (1:1, 32 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (1.07 g, 0.924 mmol, 0.097 equiv.) and CuI (145 mg, 0.762, 0.08 equiv.). To the degassed reaction mixture TMSA (5.1 mL, 38 mmol, 4.0 equiv.) was added and the reaction mixture was degassed after the addition. The reaction was heated at 70°C for 1 h. The reaction was followed by TLC until no more tribromobenzene was observed. The reaction mixture was slowly poured into a mixture of HCl (1 M) and Et₂O (1:1, 50 mL). The organic phase was separated and washed with HCl (1M, 2 x 50 mL) and with H₂O (2 x 50 mL). The aqueous phases were combined and reextracted with Et₂O (3 x 75 mL). The combined organic phases were dried on MgSO₄, filtered and concentrated. The residue was purified by flash chromatography (100 % hexanes on silica) to yield 3.4 g as a white solid (97%). **R_f**: 0.31 (100% Hexanes). **Mp**: 70-74°C. **Litt.**: 78-80°C.⁵³ **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.49 (s, 3 H), 0.22 (s, 18 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 135.1, 123.9, 103.4, 95.8, 0.1. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 366 (M⁺), 351. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 366.1655 **Found**: 366.1661. The ¹H and ¹³C NMR spectrum correspond to that found in the literature.⁵³

General procedure of trimethylsilyl alkyne deprotection



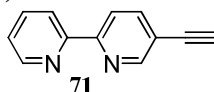
To a solution of the protected alkyne (1.0 equiv.) in MeOH (0.3 M) was added K₂CO₃ (2.3 equiv.). The reaction was stirred for 0.5 h. at room temperature. The reaction was followed by GCMS or by TLC. Once 100% conversion was observed, the reaction was poured into a solution of H₂O/Et₂O (1:1). The layers were separated and the organic phase was washed with H₂O (twice) and with brine (once). The combined aqueous fractions were reextracted with Et₂O (three times). The organic phase were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure to yield the free alkyne.

1,3,5-Triethynylbenzene (**46**)



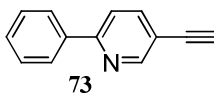
Starting material : 1,3,5-tris(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzene (**69**) (1.30 g, 3.54 mmol). White solid (532 mg, >99 %). **R_f**: 0.30 (100% Hexanes). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.57 (s, 3 H), 3.10 (s, 3 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 135.6, 122.9, 81.6, 78.7. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 150 (M⁺). **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 150.0469 **Found**: 150.0465. The ¹H and ¹³C NMR spectrum corresponds to that found in the literature.⁵³

2-(5-(2-Ethynyl)pyridin-2-yl)pyridine (71)



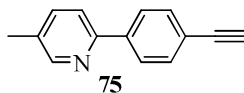
Starting material : 5-((trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine (**70**) (1.00 g, 3.96 mmol). Light brown solid (714 mg, >99 %). **Mp**: 88-89°C. **Litt.**: 87-89°C.²⁰ **R_f**: 0.30 (10% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.77 (d, J = 1.5 Hz, 1 H), 8.69 (d, J = 4.4 Hz, 1 H), 8.41 (d, J = 4.1 Hz, 1 H), 8.39 (d, J = 4.4 Hz, 1 H), 7.90 (dd, J = 8.2, 2.1 Hz, 1 H), 7.83 (ddd, J = 7.8, 7.8, 1.8 Hz, 1 H), 7.33 (dd, J = 7.3, 4.7 Hz, 1 H), 3.93 (s, 1 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 155.5, 155.4, 152.3, 149.4, 140.1, 137.1, 124.2, 121.5, 120.4, 119.2, 81.5, 80.8. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 180 (M⁺). **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 180.0687 **Found**: 180.0682.

5-Ethynyl-2-phenylpyridine (73)



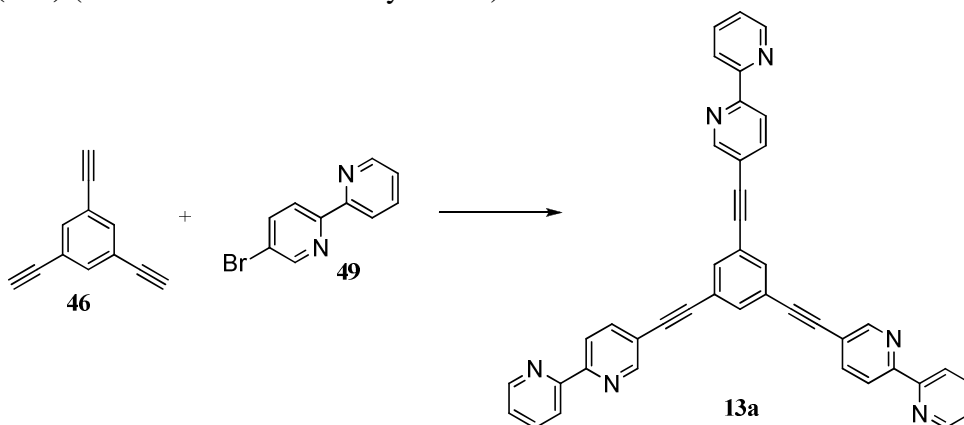
Starting material : 2-phenyl-5-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine (**72**) (577 mg, 2.29 mmol). Light yellow solid (411 mg, >99 %). **Mp**: 39-41°C. **R_f**: 0.43 (10% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.80 (dd, J = 2.1, 0.7 Hz, 1H), 8.00 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 2H), 7.83 (dd, J = 8.2, 2.2 Hz, 1H), 7.70 (dd, J = 8.2, 0.8 Hz, 1H), 7.35–7.55 (m, 3H), 3.27 (s, 1H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 156.9, 152.8, 139.9, 138.6, 129.6, 129.0 (2 C), 127.1 (2 C), 119.8, 117.6, 81.0, 80.8. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 179 (M⁺), 102. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 179.0735 **Found**: 179.0736.

2-(4-Ethynylphenyl)-5-methylpyridine (75)



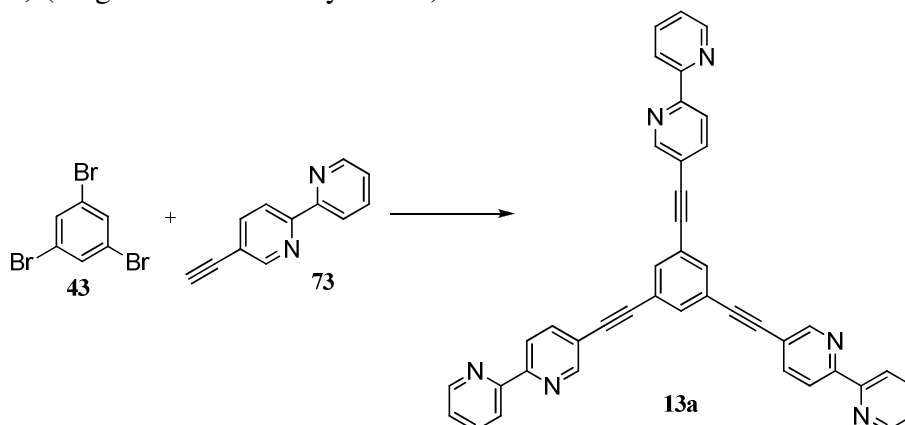
Starting material : 5-methyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)pyridine (**74**) (1.90 g, 7.16 mmol). Light yellow solid (1.38 g, yield: >99 %). **Mp**: 86-88°C. **R_f**: 0.26 (10% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.52 (s br, 1H), 7.94 (dd, J = 8.1, 0.6 Hz, 2H), 7.50–7.70 (m, 4H), 3.15 (s, 1H), 2.38 (s, 3H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 153.8, 150.3, 139.8, 137.5, 132.6 (2C), 132.2, 126.6 (2C), 122.3, 120.2, 83.7, 78.3, 18.3. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 193 (M⁺), 178. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 193.0891 Found: 193.0892.**

Tripod-BPy (13a) (shorter and inefficient synthesis)



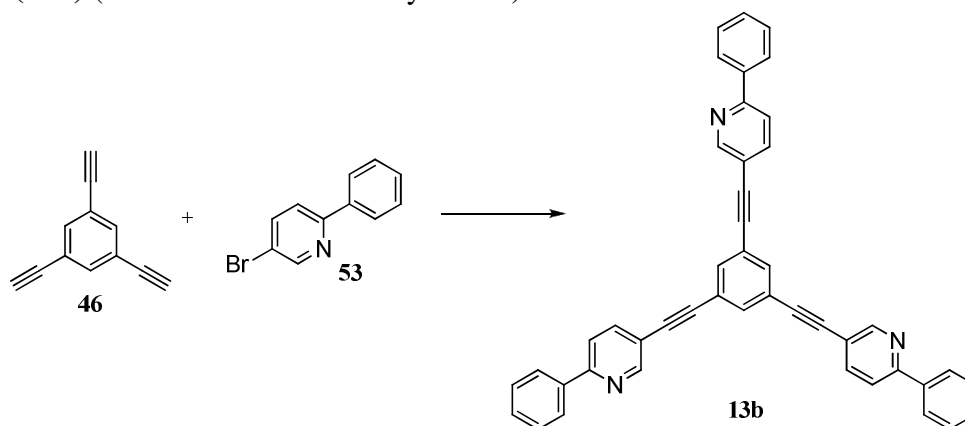
To a solution of 2-(5-bromopyridin-2-yl)pyridine (**49**) (512 mg, 2.20 mmol, 3.02 equiv.) and 1,3,5-triethynylbenzene (**46**) (110 mg, 0.730 mmol, 1 equiv.) in Et₃N/Toluene (1:1, 73 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (135 mg, 0.117 mmol, 0.16 equiv.) and CuI (11 mg, 0.058 mmol, 0.08 equiv.). The solution was degassed twice and heated at reflux. The reaction was stirred for 72 h and then followed by TLC. The reaction mixture was cooled at room temperature and silica gel (1.5 g) was added. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure then in vacuo. The residue was purified by flash chromatography (10 – 50% EtOAc/Hexanes then the column was washed with 100% THF on silica) to yield 139 mg of a light yellow solid (31%). **Mp**: 223-229°C. **R_f**: 0.05 (40% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.84 (d, J = 1.7 Hz, 3 H), 8.71 (d, J = 4.4 Hz, 3 H), 8.46 (d, J = 3.7 Hz, 3 H), 8.50 (d, J = 3.3 Hz, 3 H), 7.96 (dd, J = 8.3, 2.1 Hz, 3 H), 7.85 (td, J = 7.8, 1.7 Hz, 3 H), 7.77 (s, 3 H), 7.25-7.40 (m, 3 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 155.6, 155.5, 151.9, 149.5, 139.7, 137.2, 134.8, 124.3, 123.9, 121.6, 120.6, 119.9, 91.7, 88.1. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 612 (M⁺), 534, 306. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 612.2062 Found: 612.2059.**

Tripod-BPy (13a) (longer and efficient synthesis)



To a solution of 2-(5-(2-ethynyl)pyridin-2-yl)pyridine (**73**) (145 mg, 0.805 mmol, 4.0 equiv.) and 1,3,5-tribromobenzene (**43**) (63 mg, 0.20 mmol, 1 equiv.) in Et₃N/Toluene (1:1, 1 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (22 mg, 0.020 mmol, 0.097 equiv.) and CuI (3 mg, 0.02 mmol, 0.08 equiv.). The solution was degassed twice and heated at 80°C in a sealed . The reaction was stirred for 16 h and then followed by TLC. The reaction mixture was cooled at room temperature. The mixture was filtered on Celite© plug and washed with 30% THF/hexanes. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure then in vacuo. The residue was purified by flash chromatography (30% THF/Hexanes then the column was washed with 100% THF on alumina) to yield 99 mg of a light yellow solid. The solid was further purified by precipitation : dissolve in THF and add hexanes until 95 mg of a yellow solid precipitate (77%). Characterisation was as previously described.

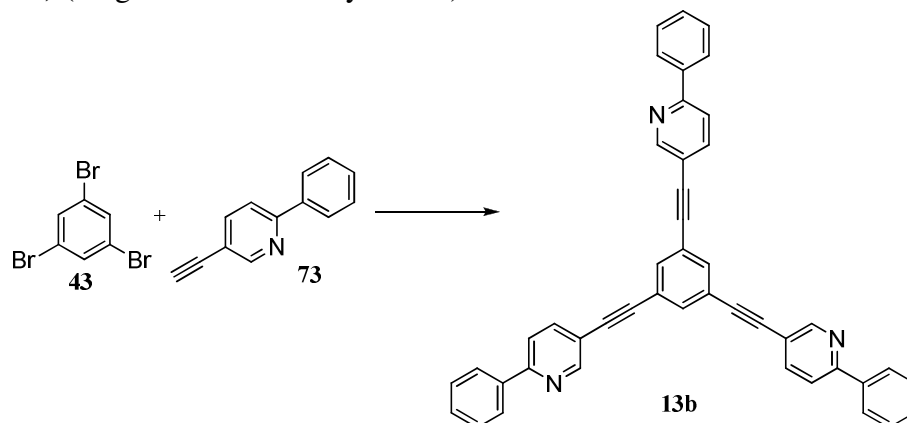
Tripod-PyPh (13b) (shorter and inefficient synthesis)



To a solution of 5-bromo-2-phenylpyridine (**53**) (436 mg, 1.86 mmol, 3.02 equiv.) and 1,3,5-triethynylbenzene (**46**) (92 mg, 0.62 mmol, 1.00 equiv.) in Et₃N/Toluene (1:1, 118 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (62 mg, 0.054 mmol, 0.07 equiv.). The solution was degassed twice and heated at reflux. The

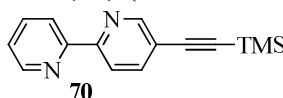
reaction was stirred for 16 h and then followed by TLC. The reaction mixture was cooled at room temperature and filtered on silica plug and washed with EtOAc (250 mL). The reaction mixture was concentrated under reduced pressure then in vacuo. The residue was purified by flash chromatography (10 EtOAc/hexanes on silica) to yield 69 mg of a light yellow solid (14 %) and 187 mg of 5-bromo-2-phenylpyridine (42 % starting material recovered). **Mp**: 175-180°C. **R_f**: 0.06 (30% Hexanes/DCM). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.86 (d, J = 2.1 Hz, 3 H), 8.04 (d, J = 6.8 Hz, 6 H), 7.90 (dd, J = 8.3, 2.1 Hz, 3 H), 7.77 (d, J = 6.4 Hz, 6 H), 7.35-7.60 (m, 9 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 156.5, 152.2, 139.2, 138.5, 134.4, 129.5, 128.8, 126.9, 123.7, 119.7, 118.0, 91.1, 87.8. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 609 (M⁺), 532, 304. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 609.2205 Found: 609.2192.**

Tripod-PyPh (13b) (longer and efficient synthesis)



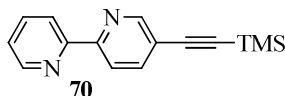
To a solution of 5-ethynyl-2-phenylpyridine (**73**) (1.68 g, 9.39 mmol, 4.0 equiv.) and 1,3,5-tribromobenzene (**43**) (739 mg, 2.35 mmol, 1 equiv.) in Et₃N/toluene (1:1, 23 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (263 mg, 0.227 mmol, 0.097 equiv.) and CuI (35 mg, 0.19 mmol, 0.08 equiv.). The solution was degassed twice and heated at 80°C in a sealed tube. The reaction was stirred for 20 h and then followed by TLC. The reaction mixture was cooled at room temperature. The mixture was filtered on Celite® plug and washed with 10% EtOAc/DCM. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure then in vacuo. The residue was purified by flash chromatography (2.5/22.5/75 – 5/20/75 EtOAc/hexanes/DCM on silica) to yield 1.25 g of a light yellow solid (89 %). Characterisation was as previously described.

5-((Trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine (**70**) (inefficient reaction)



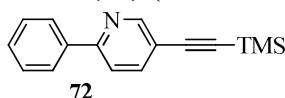
To a solution of 5-bromo-2,2'-bipyridine (**49**) (407 mg, 1.73 mmol, 1.0 equiv.) in Et₃N (6 mL) was added PdCl₂(PPh₃)₂ (194 mg, 0.277 mmol, 0.16 equiv.) and CuI (26 mg, 0.14, 0.08 equiv.). To the degassed reaction mixture TMSA (286 μL, 2.16 mmol, 1.25 equiv.) was added and the reaction mixture was degassed after the addition. The reaction was heated at 70°C for 16 h. The reaction was followed by GCMS and 100% conversion was observed. The reaction mixture was slowly poured into a mixture of HCl (1 M) and Et₂O (1:1, 20 mL). A black solid precipitate. The mixture was filtered on a Celite© plug and washed with Et₂O to remove the black solid. The organic phase was separated and washed with HCl (1M, 3 x 4 mL) and with H₂O (1 x 4 mL). The aqueous phases were combined and reextracted with Et₂O (3 x 10 mL). The combined organic phases were dried on MgSO₄, filtered and concentrated. The residue was purified by flash chromatography (10 % EtOAc/hexanes on silica) to yield 132 mg as a gray solid (30 %). **R_f**: 0.09 (20% EtOAc/Hexanes). **Mp**: 55-56°C. **Litt.**: 55-56°C.⁵⁴ **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.73 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 8.67 (ddd, J = 4.8, 0.9, 0.8 Hz, 1 H), 8.38 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.34 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 7.88 (dd, J = 8.2, 2.1 Hz, 1 H), 7.79 (ddd, J = 7.6, 7.6, 1.5 Hz, 1 H), 7.31 (ddd, J = 7.5, 4.8, 0.9 Hz, 1H), 0.28 (s, 9 H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 154.9, 152.0, 149.2, 139.8, 136.9, 123.9, 121.3, 120.1, 101.8, 99.1, -0.2 (3 C). **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 252 (M⁺), 237, 207. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated:** 252.1083 **Found:** 252.1085. The ¹H NMR spectrum corresponds to that found in the literature.²⁰

5-((Trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine (**70**) (efficient reaction)



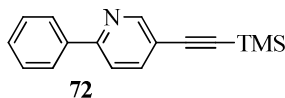
To a solution of 5-bromo-2,2'-bipyridine (**49**) (2.00 g, 8.50 mmol, 1.0 equiv.) in THF (90 mL) and *i*-Pr₂NH (30 mL) was added TMSA (2.9 mL, 20 mmol, 2.38 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (589 mg, 0.510 mmol, 0.06 equiv.) and CuI (259 mg, 1.36 mmol, 0.16 equiv.). The solution was degassed and stirred for 48 h at room temperature. The oxidative insertion step was followed by GCMS and 100% conversion was observed. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (10% EtOAc/hexanes on silica) to yield 1.99 g of gray solid (93%). Characterisation was as previously described.

2-Phenyl-5-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine (**72**) (inefficient reaction)



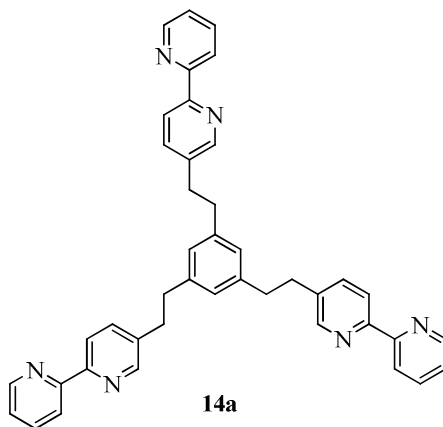
To a solution of 5-bromo-2-phenylpyridine (**53**) (200 mg, 0.854 mmol, 1.0 equiv.) in Et₃N (3 mL) was added PdCl₂(PPh₃)₂ (96 mg, 0.14 mmol, 0.16 equiv.) and CuI (13 mg, 0.068, 0.08 equiv.). To the degassed reaction mixture TMSA (142 μL, 1.06 mmol, 1.25 equiv.) was added and the reaction mixture was degassed after the addition. The reaction was heated at 70°C for 16 h. The reaction was followed by GCMS and 100% conversion was observed. The reaction mixture was slowly poured into a mixture of HCl (1 M) and Et₂O (1:1, 2 mL). The organic phase was separated and washed with HCl (1M, 2 x 2 mL) and with H₂O (2 x 2 mL). The aqueous phases were combined and reextracted with Et₂O (3 x 5 mL). The combined organic phases were dried on MgSO₄, filtered and concentrated. The residue was purified by flash chromatography (10 – 20 % EtOAc/hexanes on silica) to yield 147 mg as a yellow oil (68%). **R_f**: 0.22 (5% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.76 (s, 1H), 8.00 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.2, 1.9 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.35–7.55 (m, 3H), 0.20 (s, 9H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 156.4, 152.7, 139.7, 138.7, 129.5, 128.9 (2C), 127.1 (2C), 119.7, 118.6 101.9, 98.7, 0.0 (3C). **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 251 (M⁺), 236, 206. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 251.1130 **Found**: 251.1135.

2-Phenyl-5-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine (**72**) (efficient reaction)



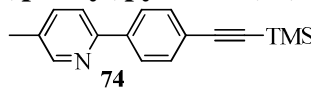
To a solution of 5-bromo-2-phenylpyridine (**53**) (3.50 g, 14.9 mmol, 1.0 equiv.) in THF (150 mL) and *i*-Pr₂NH (50 mL) was added TMSA (5.0 mL, 35 mmol, 2.4 equiv.), Pd(PPh₃)₄ (1.00 g, 0.894 mmol, 0.06 equiv.) and CuI (453 mg, 2.38 mmol, 0.16 equiv.). The solution was degassed and stirred for 18 h at room temperature. The oxidative insertion step was followed by GCMS and 93% conversion was observed. To the reaction mixture was added TMSA (0.5 mL, 3.5 mmol). The solution mixture was degassed and stirred for 4 h at room temperature. The oxidative insertion step was followed by GCMS and 100% conversion was observed. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (5-10% EtOAc/hexanes on silica) to yield 3.0 g of light yellow oil (82%). Characterisation was as previously described.

HC-BPy (**14a**)



To a solution of tripod-Bpy (**13a**) (197 mg, 0.321 mmol, 1.0 equiv.) in THF (16 mL) was added Pd/C (40 mg). The mixture was degassed once with N₂ and three times with H₂. The reaction was stirred for 20 h at room temperature under an H₂ atmosphere. The reaction was followed by ¹H NMR, the spectrum contained many unsaturated intermediates. The reaction mixture was filtered through a Celite© plug and washed with THF (250 mL). The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was diluted in THF (16 mL) and Pd/C (40 mg) was added. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature under an H₂ atmosphere. The reaction was followed by ¹H NMR until the spectrum showed 100% conversion. The reaction mixture was filtered through a Celite© plug and washed with THF (250 mL). The solvent was evaporated under reduced pressure to yield 190 mg of a colorless oil (95%). **R_f**: 0.84 (100% THF). **¹H NMR (400 MHz, MeCN-d₃) δ (ppm)**: 8.60 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 3 H), 8.34 (ddd, J = 8.0, 1.0, 1.0 Hz, 3 H), 8.31 (d, J = 1.7 Hz, 3 H), 8.27 (dd, J = 8.1, 0.6 Hz, 3 H), 7.80 (ddd, J = 7.7, 7.7, 1.8 Hz, 3 H), 7.53 (dd, J = 8.1, 2.3 Hz, 3 H), 7.30 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 3 H), 6.74 (s, 3H), 2.82 (s br, 12 H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 156.4, 154.3, 149.6, 149.4, 141.3, 137.3, 137.2, 137.1, 127.0, 123.7, 121.1, 120.9, 37.6, 35.1. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 624 (M⁺), 546, 469, 455, 312, 286, 272, 208. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 624.3001 Found: 624.3002.**

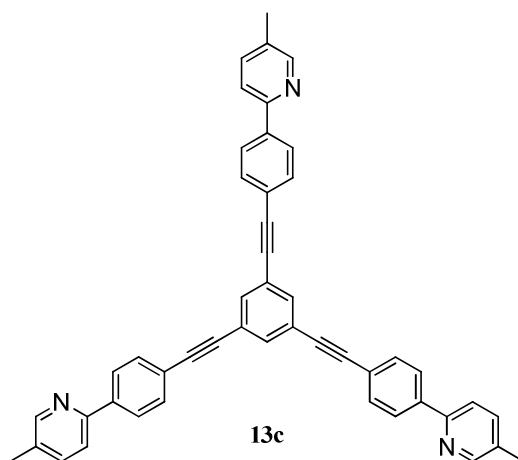
5-Methyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)pyridine (**74**)



To a solution of 2-(4-bromophenyl)-5-methylpyridine (**54**) (2.20 g, 8.87 mmol, 1.0 equiv.) in Et₃N/Tol (1:1, 30 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (990 mg, 0.861 mmol, 0.097 equiv.), CuI (135 mg, 0.709 mmol, 0.08 equiv.). The mixture was degassed 3 times, TMSA (1.8 mL, 13 mmol, 1.5 equiv.) was added and the solution was degassed once more. The mixture was heated to reflux for 16 h. The reaction was followed

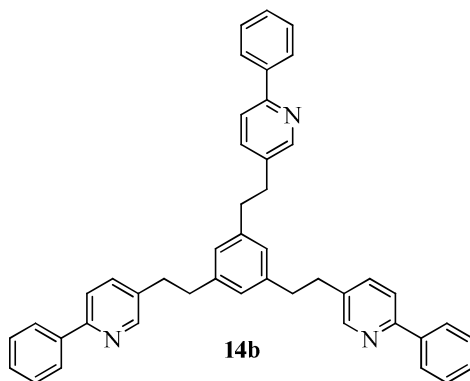
by TLC. The cold mixture was filtered through a plug of silica and evaporated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (5% EtOAc/hexanes on silica) to yield 2.03 g of a brownish solid (86%). **R_f**: 0.47 (10% EtOAc/Hexanes). **Mp**: 109-110°C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.52 (s br, 1H), 7.93 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 7.55 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.50–7.60 (m, 3H), 2.38 (s, 3H), 0.27 (s, 9H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 153.9, 150.2, 139.3, 137.4, 132.4 (2C), 132.1, 126.5 (2C), 123.3, 120.1, 105.1, 95.4, 18.3, 0.1 (3C). **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 265 (M⁺), 250, 235, 220. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 265.1287 Found: 265.1289.**

Tripod- Ph(5Me)Py (13c)



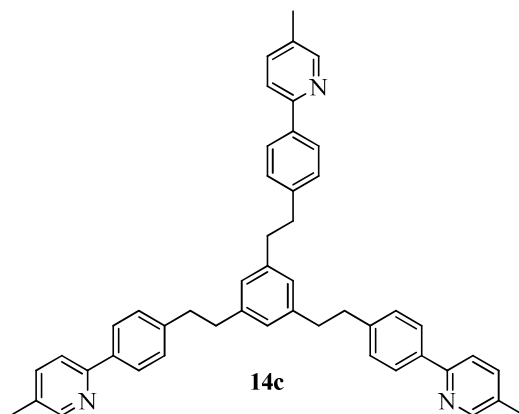
To a solution of 1,3,5-tribromobenzene (**43**) (560 mg, 1.78 mmol, 1.0 equiv.) in Et₃N/Toluene (1:1, 18 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0.173 mmol, 0.097 equiv.), CuI (27 mg, 0.14 mmol, 0.08 equiv.) and 2-(4-ethynylphenyl)-5-methylpyridine (**75**) (1.38 g, 7.14 mmol, 4.0 equiv.). The reaction mixture was degassed 3 times at room temperature with N₂. The mixture was heated to 80°C for 16 h in a sealed tube. The reaction was followed by TLC. The reaction mixture was filtered through a Celite© plug and washed with 40% EtOAc/DCM until no more eluted product was detected. The filtrate was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (10% EtOAc/DCM) to yield 980 mg of a light yellow solid (85%). **R_f**: 0.13 (30% Hexanes/DCM). **Mp**: 256-260°C. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.54 (s br, 3H), 8.00 (d, J = 8.4 Hz, 6H), 7.70 (s, 3H), 7.67 (s br, 3H), 7.64 (d, J = 8.5, 2H), 7.58 (dd, J = 8.2, 1.9 Hz, 3H), 2.39 (s, 9H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 153.9, 150.4, 139.6, 137.5, 134.2, 132.2 (2C), 126.7 (2C), 124.2, 90.7, 89.0, 18.4. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 651 (M⁺). **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 651.2674 Found: 651.2678.**

HC-PyPh (14b)



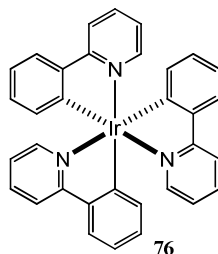
To a solution of tripod-PyPh (**13b**) (112 mg, 0.184 mmol, 1.0 equiv.) in THF (12 mL) was added Pd/C (20 mg). The mixture was degassed once with N₂ and three times with H₂. The reaction was stirred for 20 h at room temperature under an H₂ atmosphere. The reaction was followed by ¹H NMR, the spectrum contained many unsaturated intermediates. The reaction mixture was filtered through a Celite© plug and washed with THF/DCM (1:1, 250 mL). The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was diluted in THF (12 mL) and Pd/C (20 mg) was added. The reaction mixture was stirred for 48 h at room temperature under an H₂ atmosphere. The reaction was followed by ¹H NMR, the spectrum showed 100% conversion. The reaction mixture was filtered through a Celite© plug and washed with THF/DCM (1:1, 250 mL). The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (5 to 20% EtOAc/DCM) to yield 105 mg of a colorless oil (91%). **R_f**: 0.06 (20% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm)**: 8.45 (s br, 3H), 7.99 (dd, J = 7.0, 1.5 Hz, 6H), 7.65 (d, J = 8.1 Hz, 3H), 7.35-7.50 (m, 12H), 6.82 (s, 3H), 2.89 (s br, 12H). **¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm)**: 155.3, 150.3, 141.7, 139.7, 136.1, 129.2 (3H), 127.3, 127.1 (2C), 120.4, 37.8, 31.1. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 621 (M⁺), 467, 453, 311, 168. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 621.3144 Found: 621.3147.**

HC-Ph(5Me)Py (**14c**)



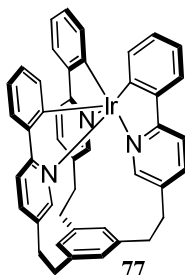
To a solution of tripod-Ph(5Me) (**13c**) (500 mg, 0.767 mmol, 1.0 equiv.) in THF (50 mL) was added Pd/C (100 mg). The mixture was degassed once with N₂ and three times with H₂. The reaction was stirred for 20 h at room temperature under an H₂ atmosphere. The reaction was followed by ¹H NMR, the spectrum contained many unsaturated intermediates. The reaction mixture was filtered through a Celite® plug and washed with THF/DCM (1:1). The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was diluted in THF (50 mL) and Pd/C (100 mg) was added. The reaction mixture was stirred for 48 h at room temperature under an H₂ atmosphere. The reaction was followed by ¹H NMR until the spectrum shows 100% conversion. The reaction mixture was filtered through a Celite® plug and washed with THF/DCM (1:1). The solvent was evaporated under reduced pressure to yield 456 mg of a white solid (89%). **R_f**: 0.40 (10% EtOAc/Hexanes). **Mp**: 113-116°C. **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm)**: 8.56 (dd, J = 1.4, 0.7 Hz, 3 H), 7.94 (d, J = 8.0 Hz, 6 H), 7.66 (d, J = 8.1 Hz, 3 H), 7.58 (dd, J = 8.1, 2.3 Hz, 3 H), 7.31 (d, J = 8.1 Hz, 6 H), 6.92 (s, 3 H), 2.85-3.05 (m, 12 H). **¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm)**: 154.7, 150.1, 142.7, 141.8, 137.4, 132.2, 131.4, 129.0 (2C), 126.7 (2C), 126.6, 119.9, 38.0, 37.9, 18.3. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 663 (M⁺), 495, 481, 467, 332, 182. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 663.3613 Found: 663.3613.**

fac-Ir(ppy)₃ (**76**)



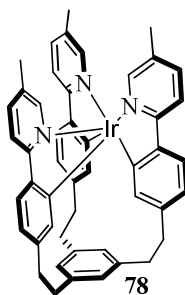
To a suspension of 2-phenylpyridine (101 mg, 0.65 mmol, 3.1 equiv.) in ethylene glycol (7.5 mL) was added Ir(acac)₃ (102 mg, 0.21 mmol, 1.0 equiv.). The mixture was degassed twice and heated at 250°C, for 67 h. The reaction was cooled and then poured into H₂O/DCM (1:1, 100 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extracted with DCM (6 x 25 mL). The organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure. The crude was purified by flash chromatography (20% Et₂O/Hexanes on silica, and recrystallized in DCM/Hexanes to obtain 104 mg as a yellow solid (75 %). **R_f** : 0.56 (50% hexanes/DCM). The ¹H NMR spectrum corresponds to that found in the literature.⁵⁵

Ir•HC-PyPh (77)



To a suspension of HC-PyPh (**14b**) (150 mg, 0.241 mmol, 1.0 equiv.) in ethylene glycol (24 mL) was added Ir(acac)₃ (118 mg, 0.241 mmol, 1.0 equiv.). The mixture was degassed twice and heated to 250°C for 24 h. The reaction was followed by TLC. The reaction was poured into H₂O/DCM (1:1, 50 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extract with DCM (5 x 25 mL). The organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure. The crude was purified by flash chromatography (30% hexanes/DCM on silica) to yield 53 mg of a yellow solid (27%). **R_f**: 0.15 (30% Hexanes/DCM). **Mp**: >350°C. **¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.80 (d, J = 8.3 Hz, 3H), 7.59 (d, J = 7.8 Hz, 3H), 7.52 (dd, J = 8.3, 2.0 Hz, 3H), 6.70-6.90 (m, 9H), 6.57 (s, 3H), 6.38 (d, J = 1.7 Hz, 3H), 3.14 (dt, J = 13.2, 3.6 Hz, 3H), 2.89 (dt, J = 13.1, 3.5 Hz, 3H), 2.54 (td, J = 13.4, 3.6 Hz, 3H), 2.43 (dt, J = 13.5, 3.3 Hz, 3H). **¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 164.4, 161.0, 147.9, 144.5, 140.7, 137.5, 137.0, 135.4, 129.8, 128.4, 124.1, 120.1, 119.2, 38.1, 34.2. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 811 (M⁺), 618, 406. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 811.2538 **Found**: 811.2541.

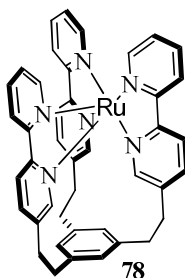
Ir•HC-Ph(5Me)Py (**78**)



To a suspension of HC-Ph(5Me)Py (**14c**) (50 mg, 0.075 mmol, 1.0 equiv.) in ethylene glycol (7.5 mL) was added Ir(acac)₃ (37 mg, 0.075 mmol, 1.0 equiv.). The mixture was degassed twice and heated at 250°C for 24 h. The reaction was followed by TLC. The reaction was poured into H₂O/DCM (1:1, 50 mL). The phases were separated and the aqueous phase was extract with DCM (5 x 25 mL). The organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure. The crude was purified by flash chromatography (30%

hexanes/DCM on silica) to yield 21 mg of a yellow solid (33%). The compound was crystallized by slow evaporation of a solution of Ir•HC-Ph(5Me)Py in CHCl₃. **R_f**: 0.30 (100% Hexanes/DCM). **Mp**: (dec.) 265°C. **¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm)**: 7.71 (d, J = 8.3 Hz, 3 H), 7.54 (d, J = 7.8 Hz, 3 H), 7.41 (dd, J = 8.3, 1.3 Hz, 3 H), 7.35 (s, 3 H), 6.59 (d, J = 7.7 Hz, 3 H), 6.51 (s, 3 H), 5.39 (br, 3 H), 3.06 (dt, J = 12.9, 3.5 Hz, 3 H), 2.72 (dt, J = 12.3, 3.6 Hz, 3 H), 2.49 (td, J = 13.0, 3.6 Hz, 3 H), 2.39 (dt, J = 13.3, 3.3 Hz, 3 H), 2.15 (s, 9 H). **¹³C NMR (150 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm)**: 164.3, 160.3, 147.5, 142.2, 140.6, 139.8, 137.3, 131.8, 127.9, 123.7, 120.8, 118.5, 38.5, 37.2, 18.5. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 853 (M⁺), 426. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 853.3008 **Found**: 853.3012. X-Ray structure was obtained (Figure A.2) and the diffraction coordinates are given in the annex 7. **X-Ray Crystallography**. The crystals were grown by slow evaporation of a chloroform solution. One single crystal of 0.30 X 0.30 X 0.40 mm³ for Ir•HC-Ph(5Me)Py was mounted using a glass fiber on the goniometer. Data were collected on an Enraf-Nonius CAD-4 automatic diffractometer at the Université de Sherbrooke using omega scans at 198(2) K. The DIFRAC⁵⁰ program was used for centering, indexing, and data collection. One standard reflection was measured every 100 reflections, no intensity decay was observed during data collection. The data were corrected for absorption by empirical methods based on psi scans and reduced with the NRCVAX⁵¹ programs. They were solved using SHELXS-97⁵² and refined by full-matrix least squares on F2 with SHELXL-97.⁵² The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were placed at idealized calculated geometric position and refined isotropically using a riding model. A summary of the refinement parameters and the resulting factors (Table A.7), atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Table A.8), bond lengths (Table A.9), angles (Table A.9), anisotropic displacement parameters (Table A.10), hydrogen coordinates (Table A.11), isotropic displacement parameters (Table A.11) and torsion angles (Table A.12) for Ir•HC-Ph(5Me)Py (**78**) are given in the annex 7.

[Ru•HC-Bpy](PF₆)₂ (**79**)

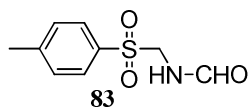


To a suspension of HC-BPy (**14a**) (25 mg, 0.040 mmol, 1.05 equiv.) in ethylene glycol (1 mL) was added RuCl₃ (8 mg, 0.04 mmol, 1.0 equiv.). The mixture was degassed twice and the microwave vial was

sealed. The reaction mixture was heated in microwave (3 x 2 min, power = 200 watts, max pressure = 200 psi) at 195°C. The dark mixture was poured in an saturated solution of NH₄Cl (1 mL) and diluted with water (2 mL) and a black solid precipitated and stayed in suspension. The aqueous phase was washed with DCM (3 x 5 mL). The black solid was filtered. To the aqueous phase was added an aqueous solution of NH₄PF₆ (10% wt., 10 mL) and a red solid precipitated. The solution was cooled and stored at 4°C for 16 h. The red solid was filtered and washed with cold water. The solid was dried in a desiccator under vacuum to yield 22 mg of a red-orange solid (56%). The compound was crystallized in a mixture of MeCN and EtOH. **¹H NMR (400 MHz, MeCN-d₃) δ (ppm):** 8.40 (d, J = 8.6 Hz, 6 H), 8.02 (dd, J = 8.0, 8.0 Hz, 3 H), 7.98 (d, J = 8.3 Hz, 3 H), 7.77 (d, J = 5.5 Hz, 3 H), 7.38 (dd, J = 6.6 Hz, 3 H), 6.65 (s, 3 H), 6.40 (s, 3 H), 3.22 (d, J = 13.6 Hz, 3 H), 3.06 (d, J = 13.2 Hz, 3 H), 2.66 (td, J = 13.0, 3.2 Hz, 3 H), 2.51 (td, J = 13.6, 3.2 Hz, 3 H). **¹³C NMR (100 MHz, MeCN-d₃) δ (ppm):** 157.8, 155.5, 151.6, 142.2, 140.8, 138.8, 138.4, 129.0, 128.1, 125.2, 124.7, 37.5, 33.9. X-Ray structure was obtained (Figure A.3) and the diffraction coordinates are given in the annex 7. **X-Ray Crystallography.** A red prism-like specimen of C₄₃H_{37.50}F₁₂N_{6.50}O₀P₂Ru, approximate dimensions 0.07 mm x 0.13 mm x 0.15 mm, was used for the X-ray crystallographic analysis. The X-ray intensity data were measured on a Bruker Kappa APEXII CCD system equipped with a Triumph monochromator and a Mo fine-focus tube ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). A total of 830 frames were collected. The total exposure time was 6.92 hours. The frames were integrated with the Bruker SAINT software package using a narrow-frame algorithm. The integration of the data using a monoclinic unit cell yielded a total of 33034 reflections to a maximum θ angle of 25.11° (0.84 Å resolution), of which 15372 were independent (average redundancy 2.149, completeness = 98.7%, $R_{\text{int}} = 8.48\%$, $R_{\text{sig}} = 13.21\%$) and 8154 (53.04%) were greater than $2\sigma(F^2)$. The final cell constants of $\underline{a} = 15.3438(8) \text{ \AA}$, $\underline{b} = 35.7784(17) \text{ \AA}$, $\underline{c} = 16.5564(8) \text{ \AA}$, $\beta = 106.2140(10)^\circ$, volume = 8727.6(7) Å³, are based upon the refinement of the XYZ-centroids of 9879 reflections above $20 \sigma(I)$ with $9.250^\circ < 2\theta < 131.6^\circ$. Data were corrected for absorption effects using the numerical method (SADABS). The ratio of minimum to maximum apparent transmission was 0.880. The calculated minimum and maximum transmission coefficients (based on crystal size) are 0.9250 and 0.9637. The structure was solved and refined using the Bruker SHELXTL Software Package, using the space group P 1 21/n 1, with Z = 8 for the formula unit, C₄₃H_{37.50}F₁₂N_{6.50}O₀P₂Ru. The final anisotropic full-matrix least-squares refinement on F² with 1219 variables converged at R1 = 8.29%, for the observed data and wR2 = 24.30% for all data. The goodness-of-fit was 0.9890. The largest peak in the final difference electron density synthesis was 1.534 e⁻/Å³ and the largest hole was -0.702 e⁻/Å³ with an RMS deviation of 0.133 e⁻/Å³. On the basis of the final model, the calculated density was 1.577 g/cm³

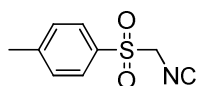
and F(000), 4184 e⁻. One PF₆⁻ anion was disordered on two geometric sites and refined with partial occupations to converge to 58.8% and 41.2% ratios. The acetonitrile molecules were also very disordered and refined isotropically to 56.5% and 31.7% final occupations respectively. A summary of the refinement parameters and the resulting factors (Table A.13), atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Table A.14), bond lengths (Table A.15), angles (Table A.15) and anisotropic displacement parameters (Table A.16) for [Ru•HC-Bpy](PF₆)₂ (**79**) are given in the annex 8.

N-(Tosylmethyl)formamide (**83**)²⁴



A suspension of sodium 4-methylbenzenesulfinate (**82**) (10.0 g, 56.1 mmol, 1.0 equiv.) in water (28 mL) was heated at 60°C (temperature was taken directly in the solution) and the sulfinate was slowly dissolve. To the reaction mixture was added an aqueous solution of formaldehyde (37 % wt., 12.4 mL, 164 mmol, 2.93 equiv.), formamide (23 mL, 579 mmol, 10.3 equiv.) and formic acid (7.5 mL, 198 mmol, 3.53 equiv.). The reaction mixture was then heated at 90-95°C for 2h. Then the reaction was quickly cooled at 0°C in an ice bath and stirred vigorously. The reaction was then stored in a freezer at -20°C for 24 hours. A white precipitate was precipitated. The white solid was then filtered and wash with ice cooled water (2 x 10 mL). The white solid was then dissolved in DCM and dried on MgSO₄, filtered and concentrated to yield 4.7 g as a white solid (40 %). **R_f**: 0.32 (100% EtOAc). **Mp**: 107-108°C. **Litt.**: 106-110°C.²⁴ **¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm)**: 8.05 (s, 1H), 7.77 (d, 8.3 Hz, 2 H), 7.38 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.14 (s br, 1 H), 4.68 (d, J = 6.9 Hz, 2 H), 2.44 (s, 3 H). **¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm)**: 161.1, 146.3, 133.1, 130.5 (2 C), 129.3 (2 C), 59.2, 22.0. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 213 (M⁺), 155, 139, 91. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 213.0460 **Found**: 213.0461.

TosMIC²⁴



To a solution of *N*-(tosylmethyl)formamide (**83**) (8.20 g, 38.5 mmol, 1.0 equiv.) in 1,2-dimethoxyethane (19 mL) was added Et₃N (27 mL, 192 mmol, 5.0 equiv.) and Et₂O (7.7 mL). The mixture was cooled at -5°C (brine/ice bath). To the cooled mixture was added dropwise a solution of POCl₃ (3.9 mL, 42.3 mmol, 1.1 equiv.) in 1,2-dimethoxyethane (5 mL). As the addition of POCl₃ progressed, the solution started to turn brownish. The reaction was stirred at -5°C for 0.75 h. To the

reaction mixture was added crushed ice (150 mL) and the reaction was vigorously stirred for 1.5 h. The brownish solid was then filtered and washed with ice-cooled water (3 x 50 mL). The brownish solid was then dissolved in DCM and dried on MgSO₄, filtered and concentrated to yield 6.67 g as a brown solid (89 %). **R_f**: 0.51 (50% EtOAc/Hexanes). **Mp**: (dec.) 111°C. **Litt.**: (dec.) 116-117°C.²⁴ **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.87 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.43 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 4.60 (s, 2 H), 2.47 (s, 3 H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 166.0, 147.2, 132.2, 130.6, 129.7, 61.3, 22.1. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 195 (M⁺), 155, 139, 91. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 195.0354 **Found**: 195.0357. The ¹H and ¹³C NMR spectrum corresponds to that found in the literature.⁶⁰

1,3,5-Tribromo-mesitylene (**85**)²⁵

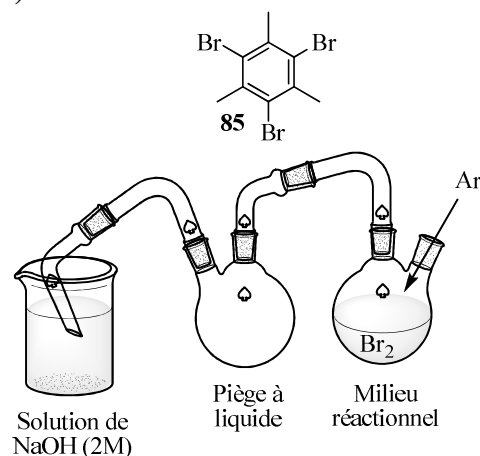
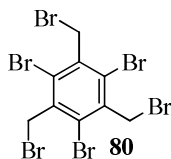


Figure G.1. reaction setup.

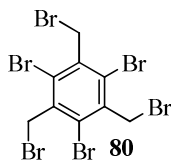
The reaction setup was prepared and a constant flow of Ar was used until the reaction was sealed. To dry iron powder (484 mg, 8.67 mmol, 0.3 equiv.) was added liquid Br₂ (8.1 mL, 159 mmol, 5.5 equiv.). To the dark brown solution was added dropwise mesitylene (**84**) (3.0 mL, 29 mmol, 1.0 equiv.) over 0.5 h. The mesitylene (**84**) reacts strongly with Br₂ and HBr_(g) is vigorously evolving. Once the addition of mesitylene completed, the reaction flask is sealed for 72 h. To the reaction mixture was added water. The mixture was then filtered through a Celite® plug and washed with water (2 x 10 mL). The brown solid was then recovered by washing the Celite plug with hot CHCl₃ (8 x 75 mL). The organic phase was dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure. The crude was recrystallised in hot CHCl₃ to yield 6.8 g of a white solid (66 %). **Mp**: 218-220°C. **Litt.**: 224-225°C.⁶¹ **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 2.65 (s, 9 H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 137.1, 125.1, 26.5. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 356 (M⁺), 360, 358, 354, 279, 277, 275, 198, 196. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 353.8254 **Found**: 353.8263.

1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromométhyl)benzène (**80**) (with NBS)²⁷



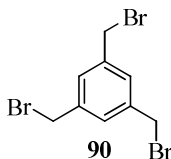
To a solution of 1,3,5-tribromomesitylene (**85**) (58 mg, 0.164 mmol, 1.0 equiv.) in CCl₄ (0.8 mL) was added NBS (105 mg, 0.590 mmol, 3.6 equiv.) and benzoyl peroxide (4,0 mg, 0.016 mmol, 0.1 equiv.). The vial was sealed heated at 100°C and stirred for 1 h. The reaction was followed by TLC and 100% conversion was observed. The reaction mixture was filtered through a coton while still hot and then washed with CCl₄ (2 x 1 mL). The solvents were concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (0 – 5 % EtOAc/hexanes on silica) to yield 24 mg of a white solid (24%). **R_f**: 0.77 (100% Hexanes). **Mp**: 216-217°C. **Litt.**: 218°C.⁹ **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 4.92 (s, 6 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 138.1, 128.6, 35.7. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 593 (M⁺), 599, 597, 595, 591, 589, 587, 518, 516, 514, 512, 510, 508, 438, 436, 434, 432, 430, 357, 355, 353, 351, 275, 273, 271, 195, 193, 114. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 587.5570 **Found**: 587.5577. The ¹H and ¹³C NMR spectrum correspond to that found in the litterature.⁹

1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromométhyl)benzene (**80**) (with 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoin (**86**))



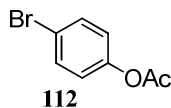
To a solution of 1,3,5-tribromomesitylene (**85**) (1.00 g, 2.83 mmol, 1.0 equiv.) in CCl₄ (15 mL) was added 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoin (**86**) (1.45 mg, 5.09 mmol, 1.8 equiv.) and benzoyl peroxide (68 mg, 0.28 mmol, 0.1 equiv.). The reaction was purged with Ar and heated at reflux for 4 h. The reaction was followed by TLC and 100% conversion was observed. The reaction mixture was filtered while still hot and then washed with CCl₄ (2 x 5 mL). The solvents were concentrated under reduced pressure to yield 389 mg of a white solid (23%). Characterisation was as previously described.

1,3,5-Tris(bromométhyl)benzene (**90**)



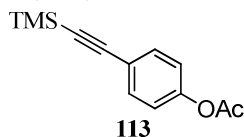
To a suspension of LiAlH₄ (900 mg, 23.7 mmol, 3.30 equiv.) in THF (120 mL) cooled to 0°C was added dropwise benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (**91**) (1.50 g, 7.14 mmol, 1.00 equiv.) in THF (60 mL). The mixture was stirred 0.5 h after the addition and then was heated at reflux for 20 h. The reaction was cooled to room temperature. To the mixture was added water (3 mL) and then stirred for 1 h. The solvents were evaporated to dryness. To the crude salt was added an aqueous solution of HBr (48% wt, 45 mL) and benzene (75 mL). The mixture was heated at reflux for 2 days. The reaction was followed by TLC until 100% conversion was observed. The reaction mixture was cooled to room temperature. The benzene layer was separated and the aqueous phase was washed with Et₂O (3 x 50 mL). The organic phases were combined and dried on MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure to yield 2.20 g of a white solid (88%). **R_f**: 0.32 (5% EtOAc/Hexanes). **Mp**: 92-94°C. **Litt.**: 94°C.⁶² **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.35 (s, 3 H), 4.45 (s, 6 H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 139.28 (3 C), 129.84 (3 C), 32.53 (3 C). **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 356 (M⁺), 360, 358, 354, 279, 277, 275, 198, 196, 117. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 353.8254 **Found**: 353.8254. The ¹H NMR spectrum corresponds to that of the literature.³⁰

4-Bromophenyl acetate (**112**)



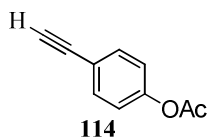
To a solution of 4-bromophenol (**107**) (2.00 g, 11.6 mmol, 1.0 equiv.) in DCM (115 mL) was added pyridine (1.9 mL, 23 mmol, 2.0 equiv.). The reaction mixture was cooled at 0°C. To the mixture was added dropwise Ac₂O (1.6 mL, 17 mmol, 1.5 equiv.). The reaction was followed by TLC. The reaction was poured into an aqueous solution of HCl (1M, 100 mL). The phases were separated and the organic phase was washed with an aqueous solution of HCl (1M, 2 x 75 mL). The combined aqueous phases were extracted with DCM (3 x 100 mL). The combined organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure. The residue was distilled under reduced pressure to yield 1.80 g of a colorless oil (72%). **R_f**: 0.55 (10% EtOAc/Hexanes). **Bp**: 79-85°C at 11 Torr. **Litt.**: 120°C at 13 Torr.⁶³ **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.48 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 6.98 (d, J = 8.8 Hz, 2 H), 2.28 (s, 3H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 169.1, 149.7, 132.4 (2 C), 123.4 (2 C), 118.9, 21.0. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 214 (M⁺), 216, 173, 171. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 213.9629 **Found**: 213.9628. The ¹H NMR spectrum corresponds to that found in the literature.⁶⁴

4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl acetate (**113**)



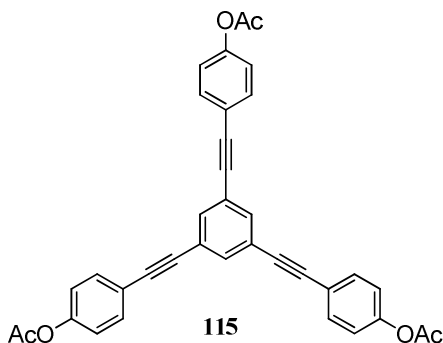
To a solution of 4-bromophenyl acetate (**112**) (1.00 g, 4.65 mmol, 1.0 equiv.) in Et₃N/Toluene (1:1, 15 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (269 mg, 0.232 mmol, 0.05 equiv.), CuI (72 mg, 0.37 mmol, 0.08 equiv.) and TMSA (986 μL, 6.98 mmol, 1.5 equiv.). The reaction mixture was degassed 3 times at room temperature with N₂. The mixture was heated to 80°C for 16 h. The reaction was followed by GCMS until 100% conversion was observed. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (0 – 5 % EtOAc/hexane on silica) to yield 1.17 g of a light brown solid (>99%, mp.: 72-75°C). **R_f**: 0.58 (10% EtOAc/Hexanes). **Mp**: 72-75°C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.47 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.03 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 2.29 (s, 3 H), 0.24 (s, 18 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 169.1, 150.6, 133.1 (2 C), 121.5 (2 C), 120.8, 104.2, 94.3, 21.1, -0.1. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 232 (M⁺), 189, 174.

4-Ethynylphenyl acetate (**114**)



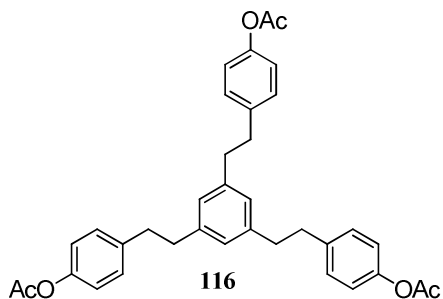
To a solution of 4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl acetate (**113**) (150 mg, 0.646 mmol, 1.0 equiv.) in THF (1 mL) was added water (0.3 mL). To the mixture was added dropwise TBAF•3H₂O (214 mg, 0.678 mmol, 1.05 equiv.) in THF (1 mL). The reaction was stirred for 2 h at room temperature. The reaction was followed by TLC until 100% conversion was observed. The reaction was poured into a mixture of H₂O/Et₂O (1:1, 5 mL) and the phases were separated. The organic phase was washed with water (2 x 2 mL) and brine (1 x 2 mL). The combined aqueous phases were extracted with Et₂O (3 x 5 mL). The combined organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (0 – 5 % EtOAc/hexane on silica) to yield 80 mg of a light brown solid (78%). **R_f**: 0.46 (10% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.51 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.04 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 3.06 (s, 1 H), 2.30 (s, 3 H). **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 160 (M⁺), 117, 101. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated: 160.0524 Found: 160.0527.**

Tripod-(5OAc)Ph (**115**)



To a solution of 1,3,5-tribromobenzene (**43**) (45 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv.) in Et₃N/Toluene (1:1, 5 mL) was added Pd(PPh₃)₄ (16 mg, 0.014 mmol, 0.097 equiv.), CuI (2 mg, 0.01 mmol, 0.08 equiv.) and 4-ethynylphenyl acetate (**114**) (80 mg, 0.50 mmol, 3.5 equiv.). The reaction mixture was degassed 3 times at room temperature with N₂. The mixture was heated to 80°C for 16 h under N₂ atmosphere. The reaction was followed by TLC. The reaction mixture was filtered through a silica plug and washed with DCM until no more eluted product was detected. The filtrate was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (20% EtOAc/hexanes) to yield 70 mg of a light yellow solid (89%). **R_f**: 0.15 (20% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.64 (s, 3 H), 7.55 (d, J = 8.6 Hz, 6 H), 7.11 (d, J = 8.6 Hz, 6 H), 2.32 (s, 9 H).

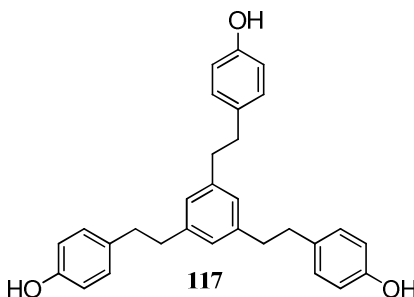
HC-(5OAc)Ph (**116**)



To a solution of tripod-(5OAc)Ph (**115**) (152 mg, 0.275 mmol, 1.0 equiv.) in THF (18 mL) was added Pd/C (30 mg). The mixture was degassed once with N₂ and three times with H₂. The reaction was stirred for 20 h at room temperature under an H₂ atmosphere. The reaction was followed by ¹H NMR, the spectrum contained many unsaturated intermediates. The reaction mixture was filtered through a Celite© plug and washed with THF. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was diluted in THF (18 mL) and Pd/C (30 mg) was added. The reaction mixture was stirred for 48 h at room temperature under an H₂ atmosphere. The reaction was followed by ¹H NMR until the spectrum showed 100% conversion. The reaction mixture was filtered through a Celite© plug and washed with THF. The solvent was evaporated under reduced pressure to yield 155 mg of a light brown oil (>99%).

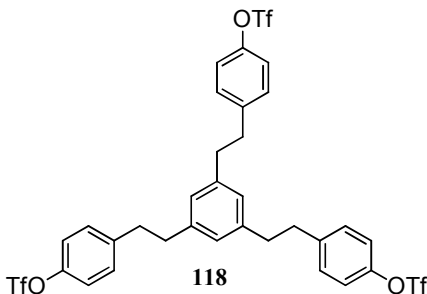
R_f: 0.31 (20% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.18 (d, J = 8.4 Hz, 6 H), 7.00 (d, J = 8.4 Hz, 6 H), 6.80 (s, 3 H), 2.85 (s br, 12 H), 2.29 (s, 9 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 169.7, 148.8, 141.6, 139.5, 129.4 (2 C), 126.4, 121.3 (2 C), 37.9, 37.4, 21.1.

HC-(5OH)Ph (117)



To a solution of HC-(5OAc)Ph (**116**) (71 mg, 0.13 mmol, 1.0 equiv.) in MeOH (4 mL) was added K₂CO₃ (114 mg, 0.825 mmol, 2.3 equiv.). The reaction was followed by TLC. The reaction mixture was filtered through a Celite© plug and washed with MeOH until no more eluted product was detected. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was diluted in H₂O (5 mL) and HCl (2 M, 5 mL). The aqueous phase was extracted with DCM (5 x 10 mL). The organic phases were combined and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure to yield 52 mg of a light brown oil (95%). **R_f**: 0.27 (50% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (400 MHz, MeCN-d₃) δ (ppm)**: 7.02 (d, J = 8.5 Hz, 6 H), 6.84 (s, 3 H), 6.76 (s, 3 H), 6.73 (d, J = 8.5 Hz, 6 H), 2.77 (s br, 12 H). **¹³C NMR (100 MHz, MeCN-d₃) δ (ppm)**: 155.1, 154.6, 150.1, 149.2, 139.4, 137.0, 123.9, 122.3, 121.1, 120.9.

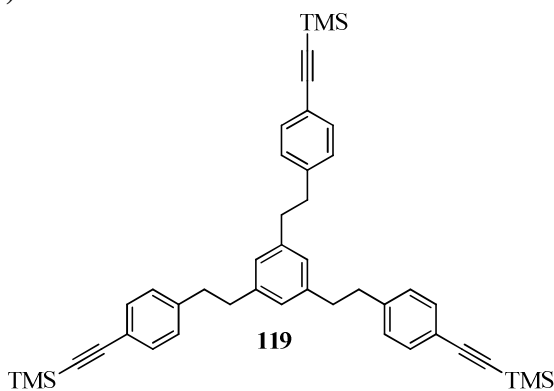
HC-(5OTf)Ph (118)



To a solution of HC-(5OH)Ph (**117**) (52 mg, 0.12 mmol, 1.0 equiv.) in DCM (1 mL) was added pyridine (58 μL, 0.71 mmol, 6.0 equiv.). The reaction mixture was cooled at 0°C. To the mixture was added dropwise Tf₂O (54 μL, 0.393 mmol, 3.3 equiv.). The reaction was followed by TLC. The reaction was poured into water (4 mL). The phases were separated and the organic phase was washed

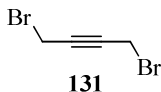
with an aqueous solution of HCl (2 M, 2 x 4 mL), water (2 x 4 mL), a saturated solution of NaHCO₃ (2 x 4 mL) and then brine (1 x 4 mL). The combined aqueous phases were extracted with DCM (3 x 10 mL). The combined organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure to yield 99 mg of a black oil (>99%). **R_f**: 0.79 (20% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.19 (s br, 12 H), 6.73 (s, 3 H), 2.75-2.95 (m, 12 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 147.8, 142.2, 141.2, 130.2 (2 C), 126.5, 121.1, 118.7 (q, J_{C-F} = 320.6 Hz, 1 C), 37.5, 37.2.

HC-(5(TMS)ethynyl)Ph (119)



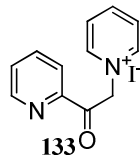
To a solution of HC-(5OTf)Ph (**118**) (99 mg, 0.12 mmol, 1.0 equiv.) in Et₃N/DMF (1:5, 2 mL) was added PdCl₂(PPh₃)₂ (8 mg, 0.01 mmol, 0.1 equiv.), CuI (7 mg, 0.04 mmol, 0.3 equiv.), KI (59 mg, 0.36 mmol, 3.0 equiv.) and TMSA (71 μL, 0.54 mmol, 4.5 equiv.). The reaction mixture was degassed 3 times at room temperature with N₂. The mixture was heated to 80°C for 16 h under N₂ atmosphere. The reaction was followed by TLC and no more starting material was observed. The reaction mixture was poured into a mixture of DCM/Hexanes (1:1, 10 mL) and water (10 mL). The layers were separated and the aqueous phase was extracted with a mixture of DCM/hexanes (1:1, 3 x 10 mL). The organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (10 – 20 % toluène/hexane on silica) to yield 22 mg of a brown solid (22%). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 7.38 (d, J = 7.8 Hz, 6 H), 7.07 (d, J = 7.7 Hz, 6 H), 6.74 (s, 3 H), 2.81 (s br, 12 H).

1,4-Dibromobut-2-yne (131)⁴²



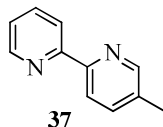
To a suspension of but-2-yne-1,4-diol (**130**) (1.00 g, 11.6 mmol, 1.0 equiv.) in Et₂O (15 mL) was added pyridine (169 μ L, 2.09 mmol, 0.18 equiv.). The reaction mixture was cooled to 0°C. To the cooled mixture was added a solution of PBr₃ (1 M in DCM, 9.3 mL, 9.3 mmol, 0.8 equiv.) over 10 min at 0°C. The reaction was followed by TLC and 100% conversion was observed. The reaction was cooled and poured into water (10 mL) and extracted with Et₂O (5 x 10 mL). The organic phases were combined and washed once with an aqueous solution of NaHCO_{3(sat.)} (30 mL). The organic phase was combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure to yield 2.34 g of a yellow oil (95%). **R_f**: 0.71 (20% EtOAc/Hexanes). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 3.96 (s, 4 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 81.6, 14.0. **LR-MS (EI, 70eV) (*m/z*)**: 212 (M⁺), 214, 210, 133, 131. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated**: 209.8680 **Found**: 209.868. The ¹H and ¹³C NMR spectra correspond to that found in the literature.⁴²

1-(2-Oxo-2-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridinium iodide (**133**)



To a solution of 1-(pyridin-2-yl)ethanone (**132**) (5.0 mL, 38 mmol, 1.0 equiv.) in pyridine (46 mL) was added iodine (10.7 g, 42.0 mmol, 1.1 equiv.). The reaction was heated to reflux for 2 h under N₂. The reaction mixture was then cooled at room temperature and a black solid precipitated. The mixture was filtered onto a Buckner and washed with Et₂O (4 x 20 mL). The solid was then triturated in hot EtOH (100 mL) and the black solid was then filtered. The solid was dried in vacuo 16 h to yield 7.29 g of a black solid (58%). **Mp**: (dec.) 200°C. **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 9.29 (d, J = 5.5 Hz, 2 H), 8.91 (t, J = 7.8 Hz, 1 H), 8.85 (d, J = 4.6 Hz, 1 H), 8.44 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 8.13 (dd, J = 6.6, 1.4 Hz, 2 H), 7.75-7.90 (m, 1 H), 6.83 (s, 2 H).

5-Methyl-2,2'-bipyridine (**37**)



To a solution of 1-(2-oxo-2-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridinium iodide (**133**) (4.00 g, 12.3 mmol, 1.0 equiv.) in MeOH (35 mL) was added NH₄OAc (4.70 g, 61.5 mmol, 5.0 equiv.). The mixture was degassed 3 times and methacrolein (1.0 mL, 12 mmol, 1.0 equiv.) was added and the mixture was degassed once more with N₂. The mixture was heated to reflux for 16 h. The reaction was followed by TLC until

100% conversion was observed. The reaction was cooled and poured into water (60 mL) and extracted with hexane (5 x 50 mL). The organic phases were combined and dried over MgSO₄. The organic phase was filtered and then concentrated under reduced pressure to yield 1.86 g of a yellow oil (89%). **R_f**: 0.38 (20:78:2 EtOAc/Hexanes/Et₃N). **¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 8.66 (d, J = 4.3 Hz, 1 H), 8.50 (s, 1 H), 8.35 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.27 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 7.80 (ddd, J = 7.8, 7.8, 1.7 Hz, 1 H), 7.62 (dd, J = 8.1, 1.6 Hz, 1 H), 7.25-7.35 (m, 1 H), 2.39 (s, 3 H). **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm)**: 156.2, 153.5, 149.6, 149.0, 137.4, 136.8, 133.3, 123.3, 120.7, 120.5, 18.3. **LR-MS (EI, 70eV) (m/z)**: 170 (M⁺), 155. **HR-MS (EI, 70eV): Calculated:** 170.0844 **Found:** 170.0844. The ¹H spectra correspond to that found in the literature.⁶⁵

Photophysical characterization. All samples were prepared in either 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF), which was filtered over an alumina column then distilled over CaH₂ under nitrogen, butyronitrile (BuCN), which was treated with charcoal for 20 h, K₂CO₃ and alumina for 20h and finally distilled over P₂O₅ under nitrogen, HPLC grade acetonitrile (ACN) or spectroscopic grade methanol (MeOH) and ethanol (EtOH). Each sample was diluted to a concentration on the order of 25 μM.

Absorption spectra were recorded at room temperature and at 77 K in a 1.0 cm capped quartz cuvette and an NMR tube inserted into a liquid nitrogen filled quartz dewar, respectively, using a Shimadzu UV-1800 double beam spectrophotometer. Molar absorptivity determination was verified by linear least squares fit of values obtained from at least three independent solutions at varying concentrations with absorbances ranging from 0.01-2.6.

Steady-state emission spectra were obtained by exciting at the lowest energy absorption maxima using a Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer equipped with double monochromators and using the optically dilute method.⁶⁶ A stock solution with absorbance of ca. 0.5 was prepared and then four dilutions were prepared with dilution factors of 40, 20, 13.3 and 10 to obtain solutions with absorbances of ca. 0.013, 0.025, 0.038 and 0.05. The Beer-Lambert law was assumed to remain linear at the concentrations of the solutions. Samples were placed into using septa sealed quartz cells and solutions were degassed with solvent-saturated nitrogen for 20 minutes prior to spectrum acquisition. For each sample, linearity between absorption and emission intensity was verified and additional measurement were undertaken until the Pearson regression factor (R²) for the linear fit of the data set registered at least 0.9. Individual relative quantum yield values were calculated for each solution and the values

reported represent the arithmetic mean of these results. The equation $\Phi_s = \Phi_r(A_r/A_s)(I_s/I_r)(n_s/n_r)^2$ was used to calculate the relative quantum yield of each of the sample, where Φ_r is the absolute quantum yield of the reference, n is the refractive index of the solvent, A is the absorbance at the excitation wavelength, and I is the integrated area under the corrected emission curve. The subscripts s and r refer to the sample and reference, respectively. A solution of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ in ACN ($\Phi_r = 6.20$)⁶⁷ or in water ($\Phi_r = 2.80$)⁶⁸ was used as the external reference.. The experimental uncertainty in the emission quantum yields is normally taken to be 10%.

Time-resolved excited-state lifetime measurements were determined using the time-correlated single photon counting (TCSPC) option of the Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer. A pulsed NanoLED at 341 nm (pulse duration < 1 ns; fwhm = 14 nm), mounted directly on the sample chamber at 90° to the emission monochromator, was used to excite the samples and photons were collected using a FluoroHub from Horiba Jobin Yvon single-photon-counting detector. The luminescence lifetimes were obtained using the commercially available Horiba Jobin Yvon Decay Analysis Software version 6.4.1, software included within the spectrofluorimeter. Lifetimes were determined through an assessment of the goodness of its mono exponentially decaying fit by minimizing the chi squared function (χ^2) and by visual inspection of the weighted residuals.

Computational Methodology. All calculations were performed with the Gaussian 03⁶⁹ suite at the Université de Sherbrooke on the Mammouth MP super computer supported by le Réseau Québécois de Calculs de Haute Performances (RQCHP). Ground-state and excited-state geometries (both singlet and triplet) for all complexes and redundant dihedral potential energy surface scans were each evaluated using DFT methods,⁷⁰ employing the B3LYP⁷¹ method; excited-state triplet geometries were calculated using the unrestricted B3LYP method (UB3LYP). The 3-21G*⁷² basis set was used for C, H, N and O while relativistic SBKJC and VDZ effective core potentials^{69a,73} were used for Iridium. No symmetry constraint was imposed within the calculation protocol. For each complex, time-dependent DFT (TD-DFT)⁷⁴ calculations were performed on the optimized ground-state geometry, calculating the energy and oscillator strength for at least the 50 lowest singlet-singlet excitations. The energy difference between the triplet state (T1) and the ground state (S0) was determined at the optimized triplet state geometry. GaussSum 2.0 was employed to predict absorption spectra.⁷⁵ Electronic transitions were assumed to exhibit a Gaussian distribution with a full-width at half-maximum (fwhm) for each peak set to 0.124 eV.

Absorption and Emission spectroscopy

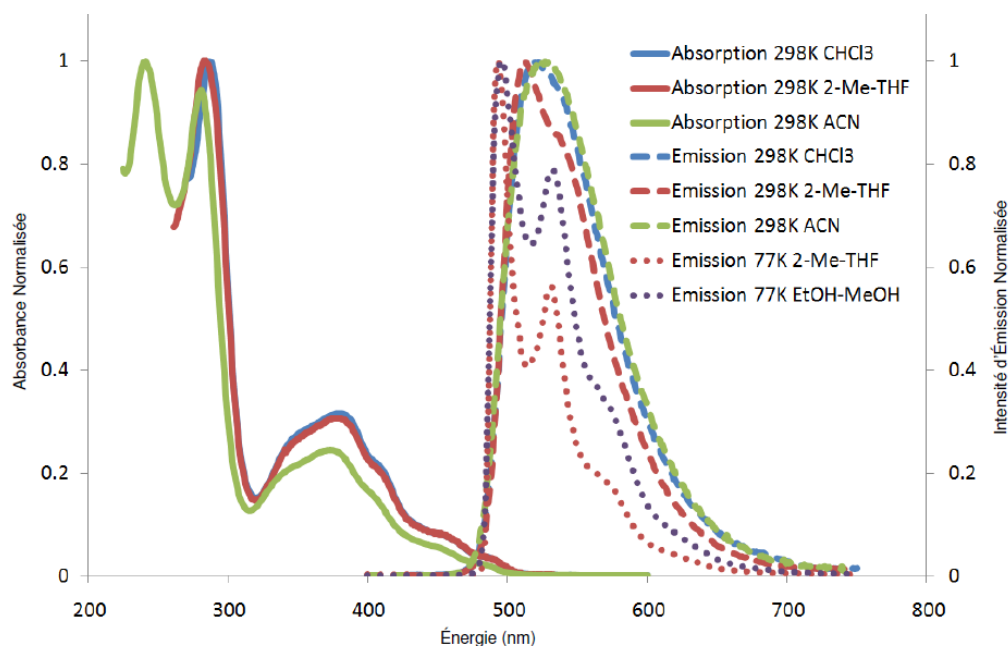


Figure G.2. Absorption (solid line) and emission spectra at 298 K (dashed line) and at 77 K (dotted line) of *fac*-Ir(ppy)₃ in chloroform (CHCl₃, blue), 2-methyl-tetrahydrofuran (2-MeTHF, red), acetonitrile (ACN, green) and ethanol/methanol (1/1) mixture (EtOH-MeOH, purple).

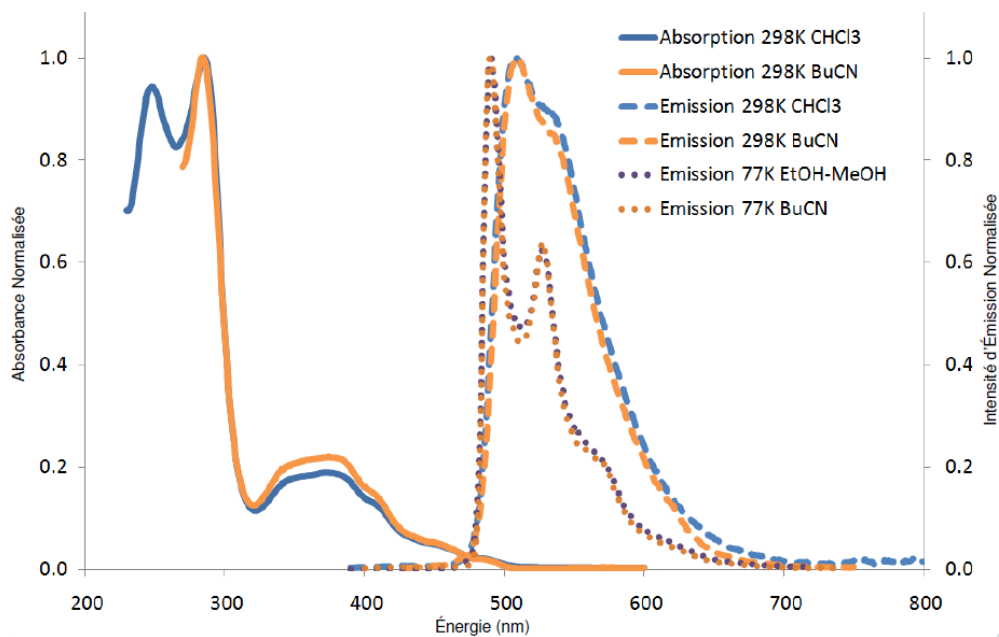


Figure G.3. Absorption (solid line) and emission spectra at 298 K (dashed line) and at 77 K (dotted line) of **77** in chloroform (CHCl₃, blue), butyronitrile (BuCN, orange) and ethanol/methanol (1/1) mixture (EtOH-MeOH, purple).

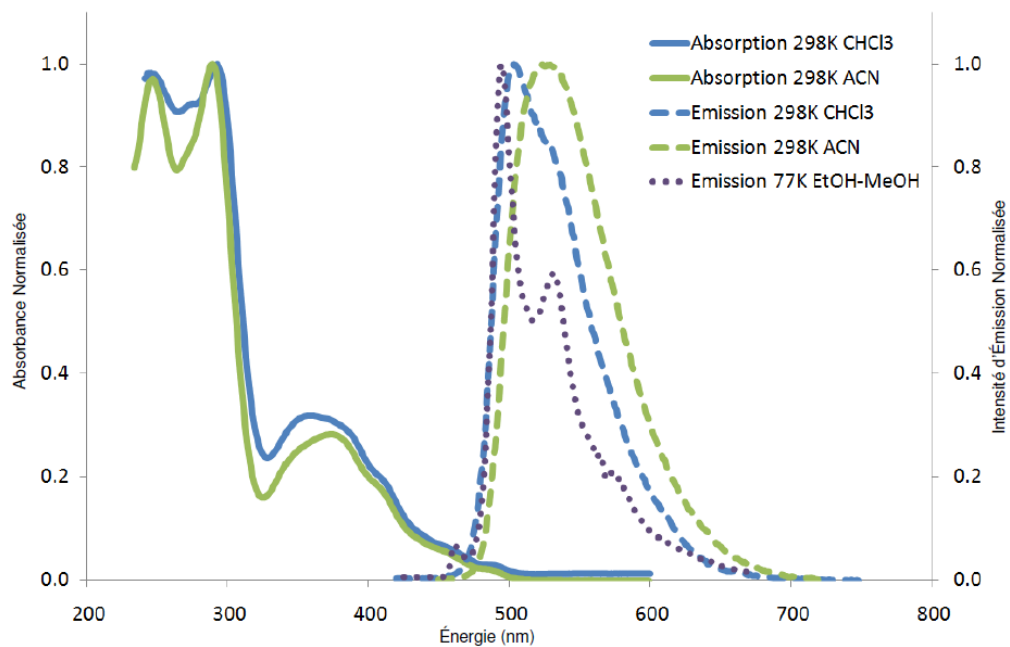


Figure G.4. Absorption (solid line) and emission spectra at 298 K (dashed line) and at 77 K (dotted line) of **78** in chloroform (CHCl₃, blue), acetonitrile (ACN, green) and ethanol/methanol (1/1) mixture (EtOH-MeOH, purple).

RÉFÉRENCES ET NOTES

- ¹ a) Fujita, M.; Nagao, S.; Ogura, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1649-1650. b) Baxter, P. N. W., Lehn, J.-M.; Baum, G.; Fenske, D.; *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5(1)*, 102-112. c) Kusukawa, T.; Fujita, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13576-13582. d) Kim, J.; Kim, Y. K.; Park, N.; Hahn, J. H.; Ahn, K. H.; *J. Org. Chem.*, **2005**, *70(18)*, 7087-7092. e) Yoshizawa M.; Nakagwa, J.; Kumazawa, K.; Nagao, M.; Kawano, M.; Ozeki, T.; Fujita, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1810-1813.
- ² Schaffner-Hamann C.; von Zelewski, A.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Muller, G.; Riehl, J. P.; Neels, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126(30)*, 9339-9348.
- ³ Singh, N.; Jang, D.O.; *Org. Lett.*, **2007**, *9(10)*, 1991-1994.
- ⁴ Cacciarini, M.; Cordiano, E.; Nativi, C.; Roelens, S.; *J. Org. Chem.*, **2007**, *72(10)*, 3933-3936.
- ⁵ Wang, J.; Oyler, K. D.; Bernhard, S.; *Inorg. Chem.*, **2007**, *46(14)*, 5700-5706.
- ⁶ Ruggi, A.; Berenguel, A.; Reinhoudt, D.N.; Velders, A.H.; *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 6726-6728.
- ⁷ De Cola, L.; Belser, P.; Emeyer, F.; Barigelletti, F.; Voegtle, F.; von Zelewski, A.; Balzani, V.; *Inorg. Chem.*, **1990**, *29(3)*, 495-499.
- ⁸ Grammenudi, S.; Vögtle, F.; *Angew. Chem. Int. Engl.*, **1986**, *25(12)*, 1122-1125.
- ⁹ Hennrich, G.; Lynch, V. M.; Anslyn, E. V.; *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8(10)*, 2274-2278.
- ¹⁰ Hennrich, G.; Anslyn, E.V.; *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8(10)*, 2218-2224.
- ¹¹ *Supramolecula Chemistry*; Steed, J.W.; Atwood, J.L.; 2nd Ed.; Wiley : Sussex de l'Ouest, Royaume Uni, 2009, 970 pages.
- ¹² Sasaki, H.; Kitagawa, T.; *Chem. Pharm. Bull.*, **1983**, *31(8)*, 2868-2878.
- ¹³ a) Kurosawa, K.; Suenaga, M.; Inazu, T.; Yoshino, T.; *Tet. Lett.*, **1982**, *23(50)*, 5335-5338. b) Shinmyozu, T.; Hiarai, Y.; Inazu, T.; *J. Org. Chem.*; **1986**, *51(9)*, 1551-1555. c) Sako, K.; Hirakawa, T.; Fujimoto, N.; Shinmyozu, T.; Inazu, T.; Horimoto, H.; *Tet. Lett.*, **1988**, *29(48)*, 6275-6278. d) Vögtle, F.; Breitenbach, J.; *Synthesis*, **1992**, *(1)*, 41-43. e) Zhang, J.; Hertzler, R. L.; Holt, E. M.; Vickstrom, T.; Eisenbraun, E. J.; *J. Org. Chem.*, **1993**, *58(3)*, 556-559.
- ¹⁴ a) Shinmyozu, T.; Kusumoto, S.; Nomura, S.; Kawase, H.; Inazu, T.; *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1815-1818. b) Shinmyzo, T.; Hirakida, M.; Kusumoto, S.; Tomonou, M.; Inazu, T.; Rudzinski, J.M.; *Chem. Lett.*, **1994**, *23(4)*, 669-672. c) Sakamoto, Y.; Miyoshi, N.; Hirakida, M.; Kusumoto,

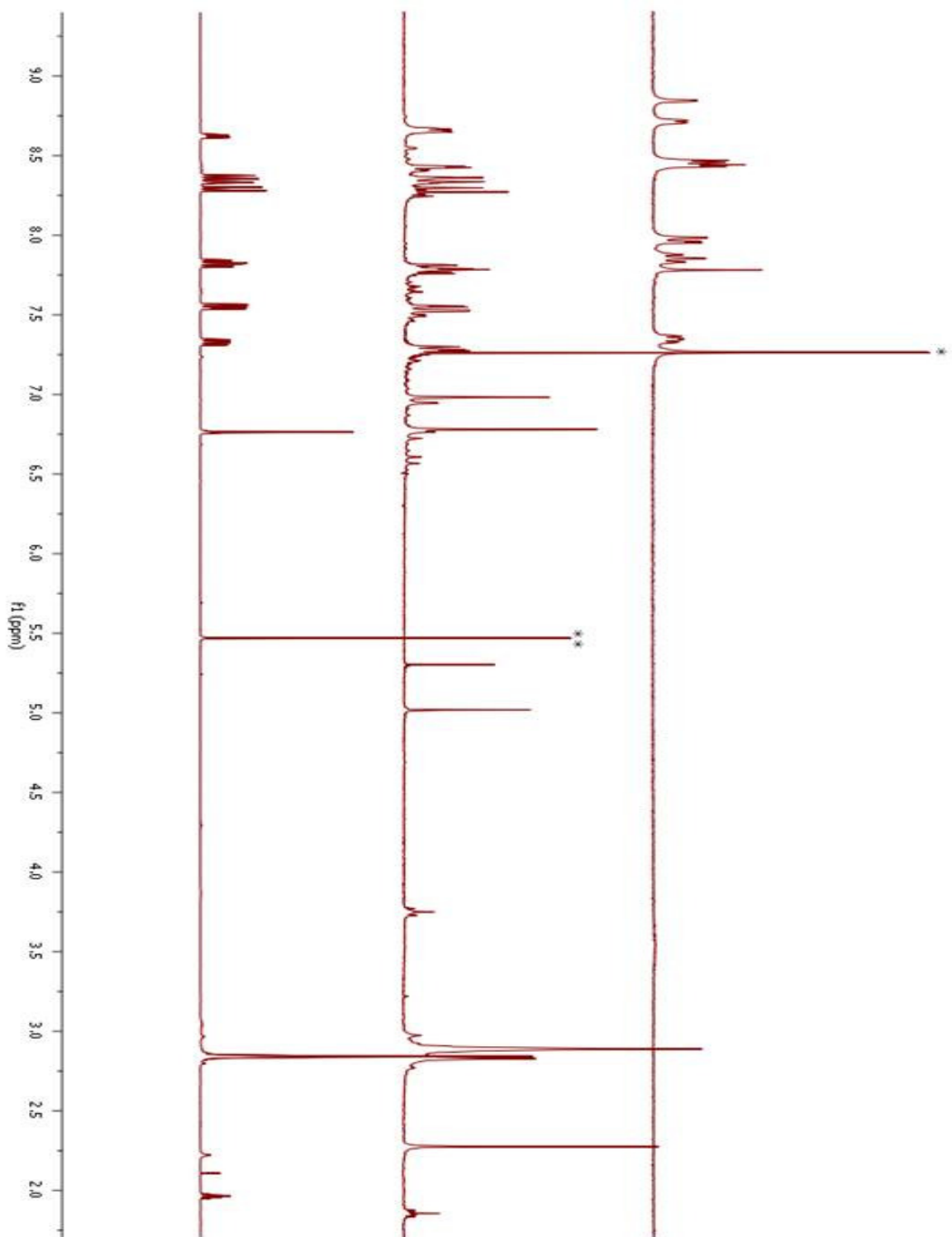
-
- S.; Kawase, H.; Rudzinsky, J.M.; Shinmyozu, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*(49), 12267-12275.
- 15 Otsubo, T.; Kitasawa, M.; Misumi, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*(5), 1515-1520.
- 16 Kim, J.; Kim, S.-G.; Seong, H. R.; Ahn, K. H; *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*(18), 7227-7231.
- 17 Oyler, K. D.; Coughlin, F. J.; Bernhard, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(1), 210-217.
- 18 a) Negishi, E.; *Acc. Chem. Res.*, **1982**, *15*(11), 340-348. b) Ladouceur, S.; Fortin, D.; Zysman-Colman, E.; *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*(12), 5625-5641.
- 19 Kröhnke, F.; *Synthesis*, **1976**, *1*, 1-24.
- 20 Grosshenny, V.; Romero, F. M.; Ziessel, R; *J. Org. Chem.* **1997**, *31*(5), 1491-1500.
- 21 R.J.F. Berger, H.G. Stammler, B. Neumann, N. W. Mizel. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*(11), 1613-1617.
- 22 St-Pierre, G.; Ladouceur, S.; Fortin, D.; Zysman-Colman, E.; *Inorg. Chem.*, soumis.
- 23 a) Meno, T.; Sako, K.; Suenaga, M.; Mouri, M.; Shinmyozu, T.; Inazu, T.; Takemura, H.; *Can. J. Chem.* **1990**, *68*(3), 440-445. b) Koga, T.; Yasutake, M.; Shinmyozu, T.; *Org. Lett.* **2001**, *3*(10), 1419-1422. c) Yasutake, M.; Araki, K.; Zhou, M.; Nogita, R.; Shinmyozu, T.; *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1343-1351.
- 24 Hoogenboom, B.E.; Oldenziel, O.H.; van Leusen, A.M.; *Organic Syntheses, Coll.* **1988**, *6*, 987-991.
- 25 Bruns, D.; Miura, H.; Vollhard, K.P.C.; *Org. Lett.* **2003**, *5*, 549-592.
- 26 Zysman-Colman, E.; Arias, K.; Siegel, J. S.; *Can. J. Chem.*, **2009**, *87*, 440-447.
- 27 Ma, S.; Ni, B.; *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*(23), 8280-8283.
- 28 Siva, A.; Eagambaram, M.; *Synthesis*, **2005**, *17*, 2927-2933.
- 29 Li, J.; Liu, D.; Li, Y.; Lee, C.-S.; Kwong, H.-L.; Lee, S.; *Chem. Mater.*, **2005**, *17*(5), 1208-1212.
- 30 Liu, P.; Chen, Y.; Deng, J.; Tu, Y.; *Synthesis*, **2001**, *14*, 2078-2080.
- 31 Spino, C.; Clouston, L.; Berg, D.; *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 1762-1764.
- 32 Yadav, J. S.; Ready, P. S.; Joshi, B. V.; *Tetrahedron*, **1988**, *44*(23), 7243-7254.
- 33 Powell, N.A.; Rychnovsky, S.D.; *Tet. Lett.*, **1996**, *37*(44), 7901-7904.
- 34 Erdélyi, M.; Gogoll, A.; *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*(12), 4165-4169.
- 35 Ladouceur, S.; Soliman, A. M.; Zysman-Colman, E.; soumis.
- 36 Wu, P.; Feldman, A. K.; Nugent, A. K.; Hawker, C. J.; Scheel, A.; Voit, B.; Pyun, J.; Fréchet, J. M. J.; Sharpless, B.; Fokin, V. V.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3928-3932.

-
- 37 Lui, H.; Bernhardsen, M.; Fiksdahl, A.; *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 3564-3572.
- 38 Von Rainer, D.; Armstrong, J. C.; Boese, R.; Volhardt, K. P. C.; *Angew. Chem.*, **1986**, *98*(3), 270-271.
- 39 Stille, J.K.; Simpson, J.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 2138-2152.
- 40 Sonoda, M.; Inaba, A.; Itahashi, K.; Tobe, Y.; *Org. Lett.*, **2001**, *3*(15), 2419-2421.
- 41 a) Hiraoka, S.; Hirata, K.; Shionoya, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3814-3818. b) Kawatsura, M.; Yamamoto, M.; Namioka, J.; Kajita, K.; Hirakawa, T.; Itoh, T.; *Org. Lett.*, **2011**, *13*(5), 1001-1003.
- 42 Geny, A.; Agenet, N.; Iannazzo, L.; Malacria, M.; Aubert, C.; Gandon, V.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1810-1813.
- 43 Kim, S.H.; Rieke, R.D.; *Tet. Lett.*, **2009**, *50*(38), 5329-5331.
- 44 Prokopvová, H.; Kappe, C.O.; *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*(3), 448-452.
- 45 Bedford, R.B.; Hall, M.A.; Hodge, G.R.; Huwe, M.; Wilkinson, M.C.; *Chem. Commun.*, **2009**, (42), 6430-6432.
- 46 Song, J.J.; Yee, N.K., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*(2), p. 605-608.
- 47 Phillips, W.G.; Ratts, K.W.; *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*(9), 3144-3147.
- 48 Lowry, M.S.; Hudson, W.R.; Pascal, R.A., Bernhard, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(43), 14129-14135.
- 49 Yamamoto, Y.; *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, *352*(2-3), 478-492.
- 50 Flack, H. D.; Blanc, E.; Schwarzenbach, D.; *J. Appl. Cryst.* **1992**, *25*, 455.
- 51 Gabe, E. J. ; Le Page, Y. ; Charland, J.-P. ; Lee, F. L. ; White, P. S. ; *J. Appl. Cryst.* **1989**, *22*, 384.
- 52 G. M. Sheldrick, Release 97-2 ed., Sheldrick, G.M., University of Göttingen, Germany, **1997**.
- 53 Wright, A.T.; Zhong, Z.; Anslyn, E.V.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*(35), 5679-5682.
- 54 Lützen, A.; Hapke, M.; *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, (14), 2292-2297.
- 55 Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377.
- 56 Ekambome B., C.; Suzenet, F.; Hennuyer, N.; Stael, B., Caignard, D. H., Dacquet, C.; Renard, P.; Guillaumet, G.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*(17), 4528-4532.
- 57 Chinchilla, R.; Nájera, C; *Chem. Rev.*, **2007**, *107*(3), 874-922.

-
- 58 Legault, C. Y.; Garcia, Y.; Merlic, C. A.; HOUK, K. N.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(42), 12664-12665.
- 59 Trost, B.M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*(3), 259-281.
- 60 Chen, Q.; Huggins, M. T.; Lightner, D. A.; Norona, W.; McDonagh, A. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*(40), 9253-9264.
- 61 Olah, G.A.; Mo, Y.K.; Melby, E.G.; Lin, H.C.; *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*(2), 367-372.
- 62 Vöggtle, F.; Zuber, M.; Lichtenthaler, R.G.; *Chem. Ber.*, **1973**, *106*, 712.
- 63 Nishioka, T.; Fujita, T.; Kitamura, K.; Nakajima, M.; *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*(17), 2520-2525.
- 64 Chakraborti, A.K.; Chankeshwara, S.V.; *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*(3), 1367-1370.
- 65 Verniest, G.; Wang, X.; De Kimpe, Norbert, Padwa; *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*(2), 424-433.
- 66 a) Crosby, G. A.; Demas, J. N.; *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 991. b) Fery-Forgues, S.; Lavabre, D.; *J. Chem. Educ.*, **1999**, *76*, 1260.
- 67 Caspar, J. V.; Kober, E. M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 630.
- 68 Nakamura, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, *55*, 2697.
- 69 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J.; J.A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *Gaussian 03, revision C.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- 70 a) Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864; b) Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133; c) *The Challenge of d and f Electrons*, ACS, Washington, D.C., **1989**; d) Parr, R. G.; Yang, W.; *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1989**.

-
- ⁷¹ a) Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; c) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- ⁷² a) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939; b) Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797; c) Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; Defrees, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039; d) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J.; *J. Comp. Chem.* **1986**, *7*, 359; e) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J.; *J. Comp. Chem.* **1987**, *8*, 861; f) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J.; *J. Comp. Chem.* **1987**, *8*, 880.
- ⁷³ a) Stevens, W. J.; Basch, W. J.; Krauss, M.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026; b) Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G.; *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612; c) Cundari, T. R.; Stevens, W. J.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.
- ⁷⁴ a) Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J.; *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218; b) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R.; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454; c) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R.; *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- ⁷⁵ O'Boyle, N. M.; *GaussSum 2.0, Vol.* Available at <http://gausssum.sf.net>, Dublin City University; Dublin Ireland, **2006**.

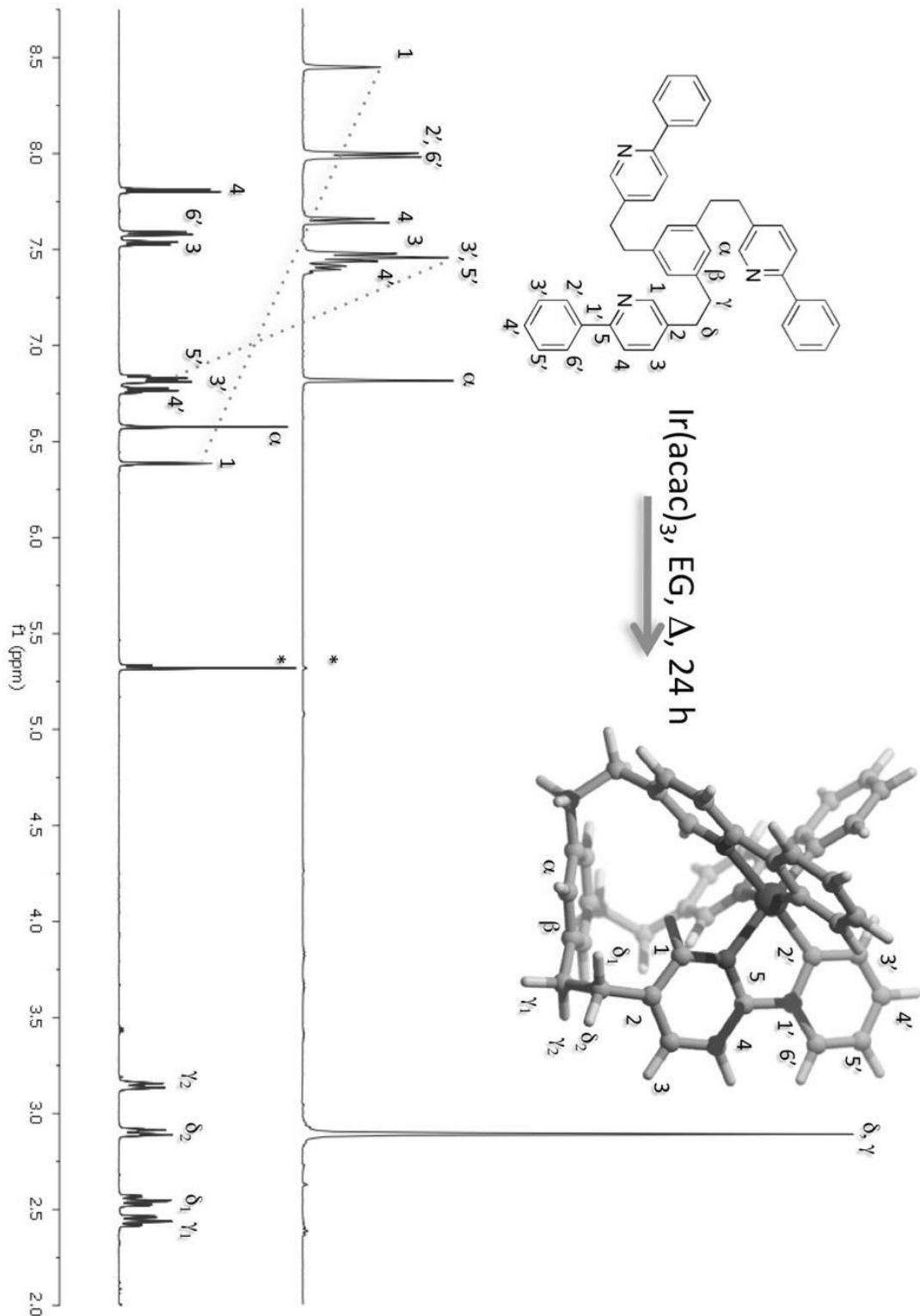
ANNEXE 1 : SPECTRES RMN D'UN SUIVI DE LA RÉACTION D'HYDROGÉNATION



Spectre RMN du tripod **13a** (haut), le suivi après 24 h de la réaction (milieu) et le HC **14a** (bas)

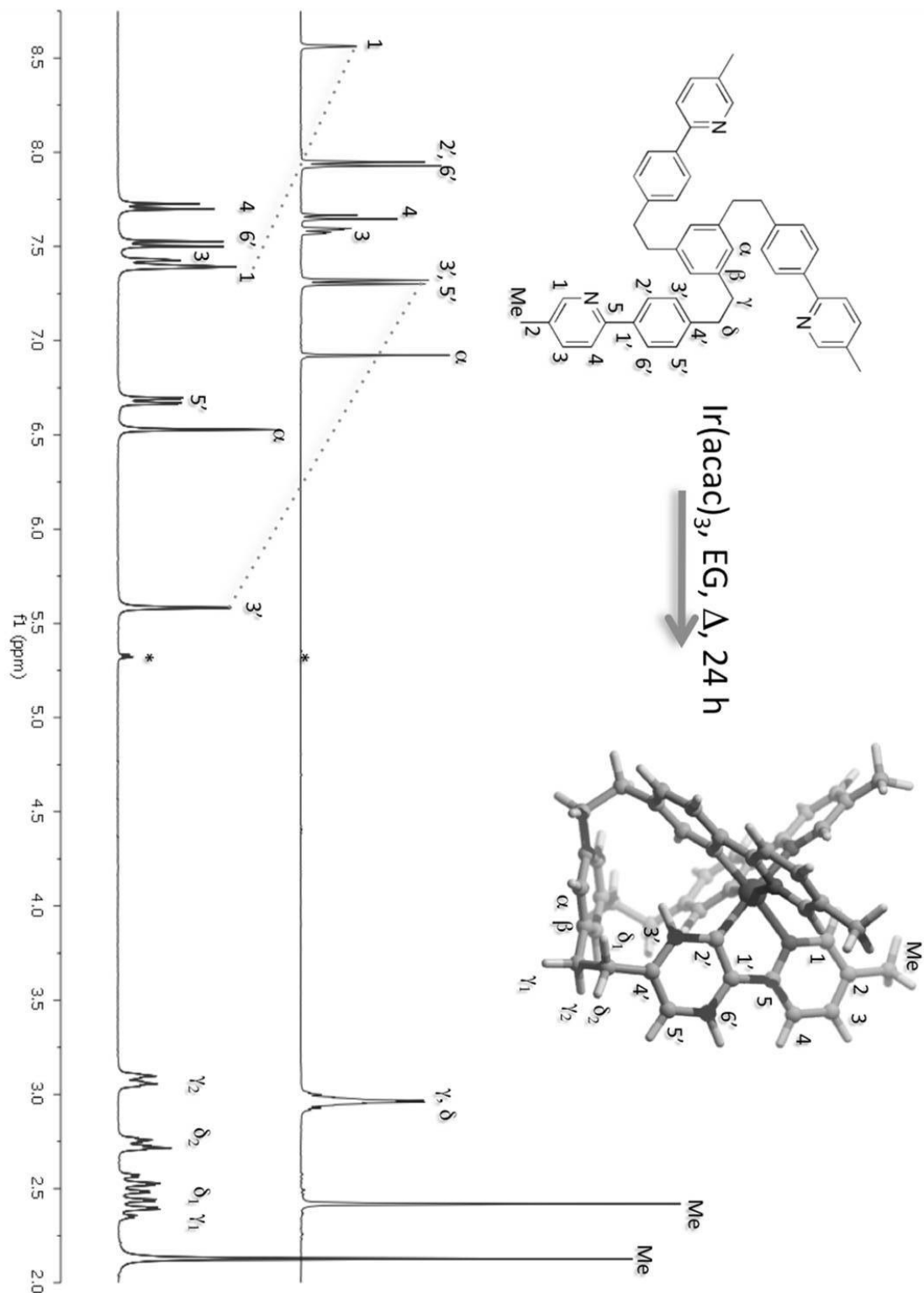
* Représente le CHCl₃ utilisé pour enregistrer le spectre; ** représente un pic résiduel de DCM

ANNEXE 2 : COMPARAISON DES SPECTRES RMN DES LIGANDS HC ET COMPLEXES IR



Comparaison entre le spectre RMN du ligand **14b** (haut) et le complexe **77** (bas)

* Représente le signal résiduel du solvant utilisé pour enregistrer le spectre



Comparison between the NMR spectrum of ligand **14c** (top) and the complex **78** (bottom)

* Represents the residual signal of the solvent used to record the spectrum

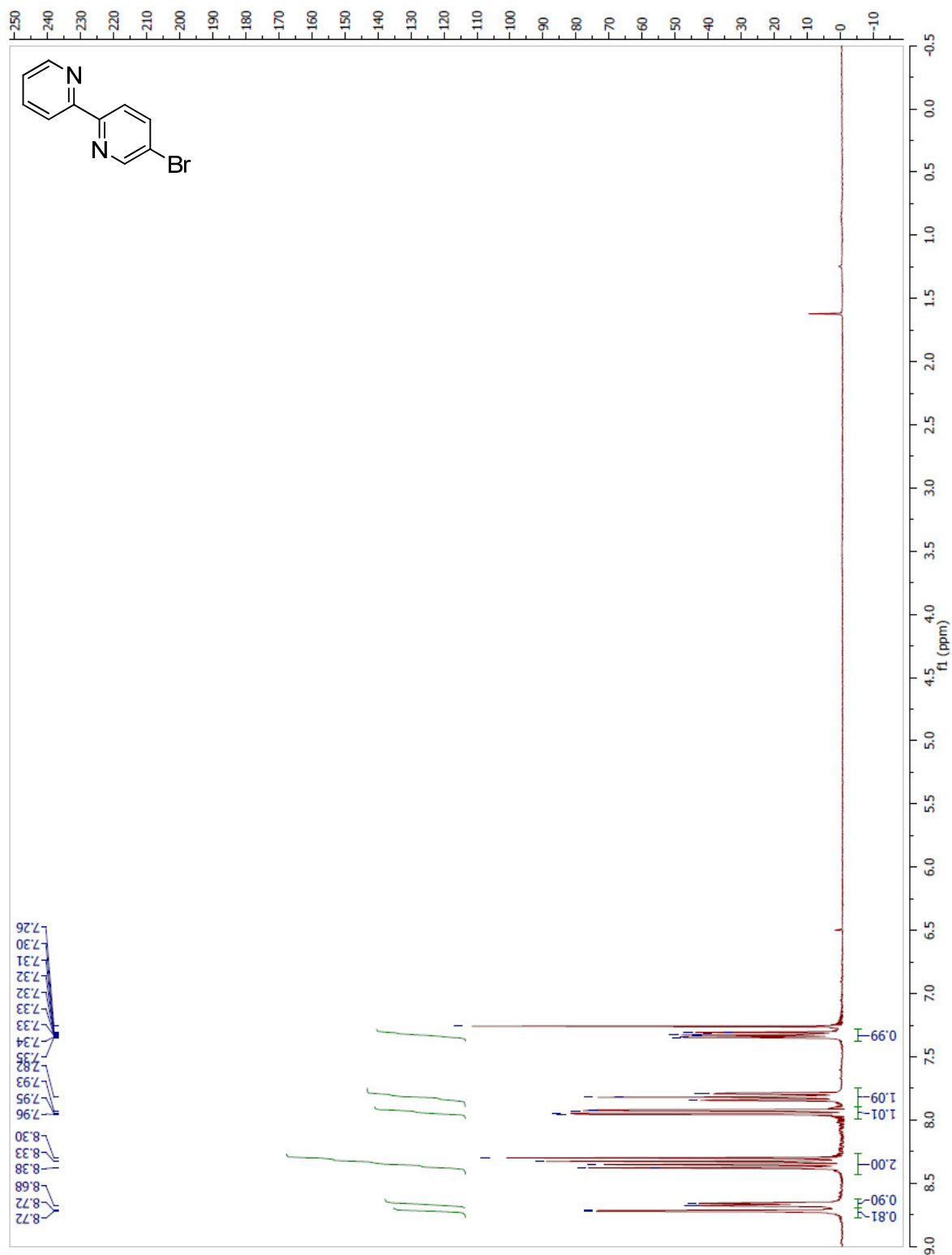
ANNEXE 3 : TABLEAU DES PROPRIÉTÉS PHOTOPHYSIQUE DES COMPLEXES IR•HC

Complexe	Solvant	Absorbance 298 K (nm)		Phosphorescence		Bandes de Stokes		Rendements Quantique		Temps de demi-vie		k_f ($\times 10^5 \text{ s}^{-1}$)	k_{nr} ($\times 10^5 \text{ s}^{-1}$)
		[Absorptivité Molaire ($\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)]		77 K (nm) ^a	298 K (nm)	77 K (cm^{-1})	298 K (cm^{-1})	purgé (%)	dans l'air (%)	77 K (μs) ^a	298 K (ns)		
ref. 1	2-MeTHF ⁺	244 (4.6); 283 (4.5); 341 (0.9); 377 (1.2);		492	510	167	884	40	-	3,6	1900	2,1	3,2
		405 (0.8); 455 (0.3); 488 (0.2)											
dans cette étude	2-MeTHF	250 (3.37); 285 (4.20); 380 (1.33); 410		493	512	335	1087	63	2,0	3,7	1660	3,8	2,2
		[0.87]; 455 (0.32); 485 (0.15)											
dans cette étude	CHCl ₃	290 (4.33); 345 (0.99); 380 (1.19); 410		(496)	518	247	1103	27	2,0	(4.8)	879	3,1	8,3
		[0.79]; 455 (0.30); 490 (0.12)											
dans cette étude	ACN	240 (4.70); 280 (4.42); 340 (0.91); 375		(496)	531	672	2001	51	1,5	(4.8)	1322	3,9	3,7
		[1.10]; 405 (0.69); 450 (0.25); 480 (0.11)											
dans cette étude	CHCl ₃	250 (4.13); 285 (4.36); 375 (0.92); 410		(491)	508	252	934	11	1,0	(4.0)	443	2,5	20,1
		[0.85]; 450 (0.60); 485 (0.11)											
dans cette étude	BuCN	245 (3.99); 285 (3.74); 345 (0.80); 375		490	510	210	1011	50	1,7	3,9	1482	3,4	3,4
		[0.86]; 410 (0.56); 450 (0.22); 485 (0.03)											
dans cette étude	CHCl ₃	245 (4.04); 275 (3.80); 290 (4.07); 355		(494)	503	376	738	6,7	1,6	(3.9)	888	0,8	10,5
		[1.23]; 410 (0.76); 485 (0.12)											
dans cette étude	ACN	245 (4.46); 290 (4.57); 380 (1.34); 410		(494)	524	165	1324	52	1,6	(3.9)	887	5,9	5,4
		[0.95]; 455 (0.31); 490 (0.11)											
	BuCN	245; 290; 380; 410; 455; 490		-	521	-	1214	-	-	-	1445	-	-
A-Ir(ppy) ₃ ^c	ACN ⁺	242 (5.37); 286 (3.92); 342 (1.21); 382		507	505	810	732	64	0,9	2,1	1400	4,6	2,6
		[0.92]; 408 (0.68); 452 (0.31); 487 (0.15)											
fac-A-Ir-L	ACN ⁺	245 (4.82); 288 (3.97); 348 (0.99); 379		507	508	810	849	51	1,0	1,9	1200	4,2	4,1
		[0.93]; 408 (0.64); 453 (0.22); 487 (0.11)											

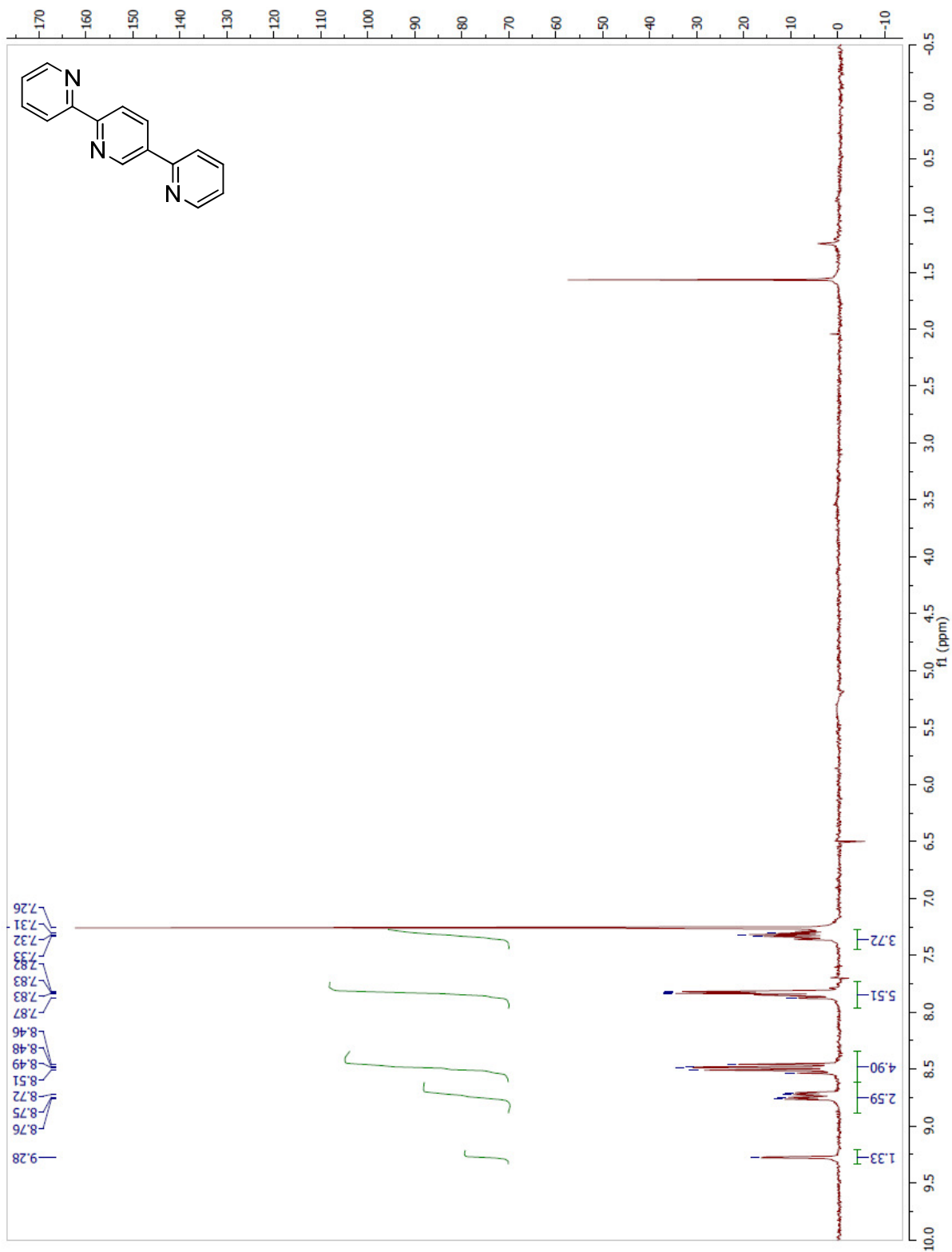
^a Spectres et valeurs entre parenthèses ont été mesurés dans l'état vitreux de MeOH/EtOH (1/1)⁶¹. Absorbance et absorptivité molaire ont été mesurés dans le DCM⁶². Seules les valeurs pour l'isomère A sont décrites, mais les propriétés photophysiques pour l'isomère Δ sont très similaires et se retrouvent dans la littérature correspondante.

ANNEXE 4 : SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES PROTONS

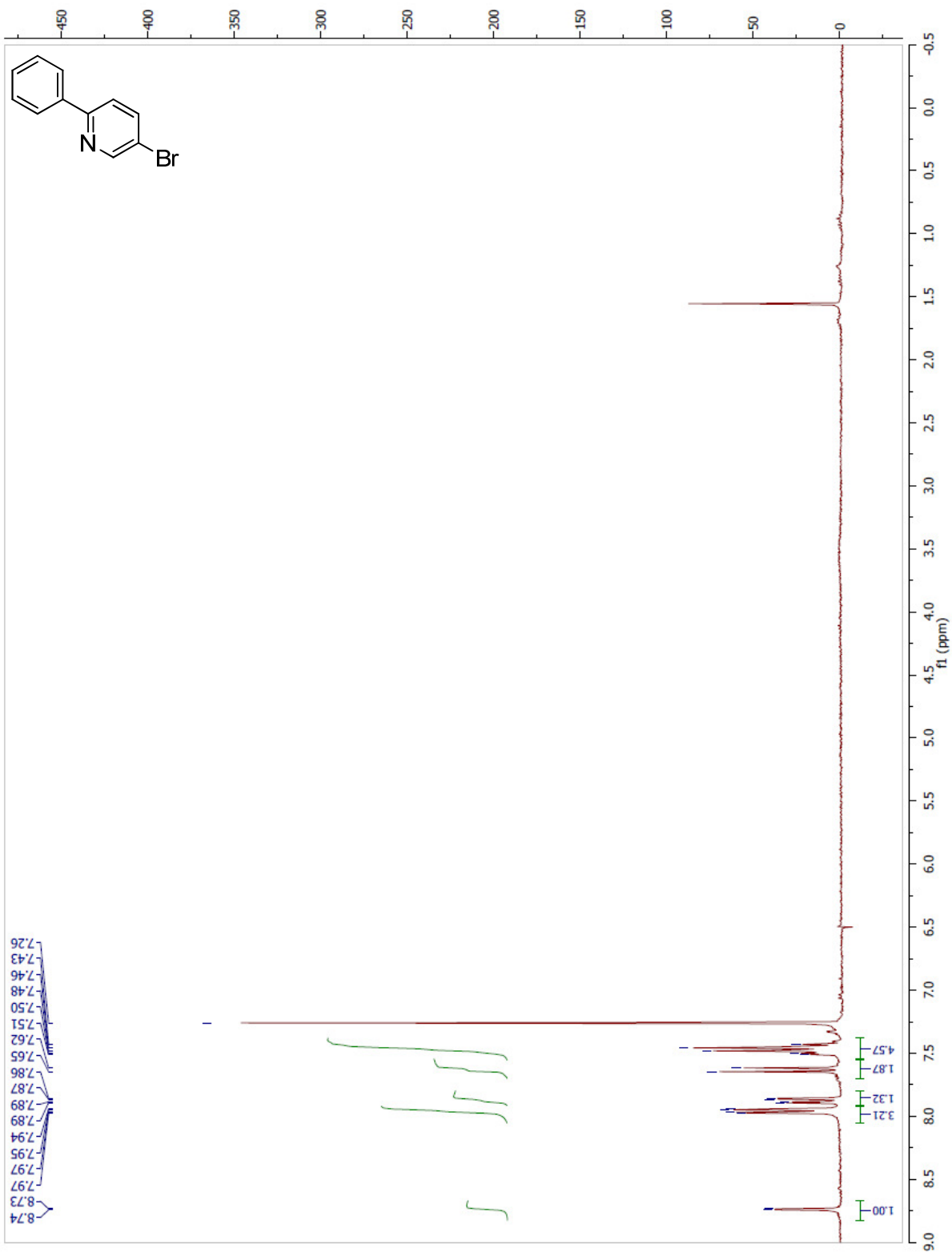
2-(5-Bromopyridin-2-yl)pyridine (49)



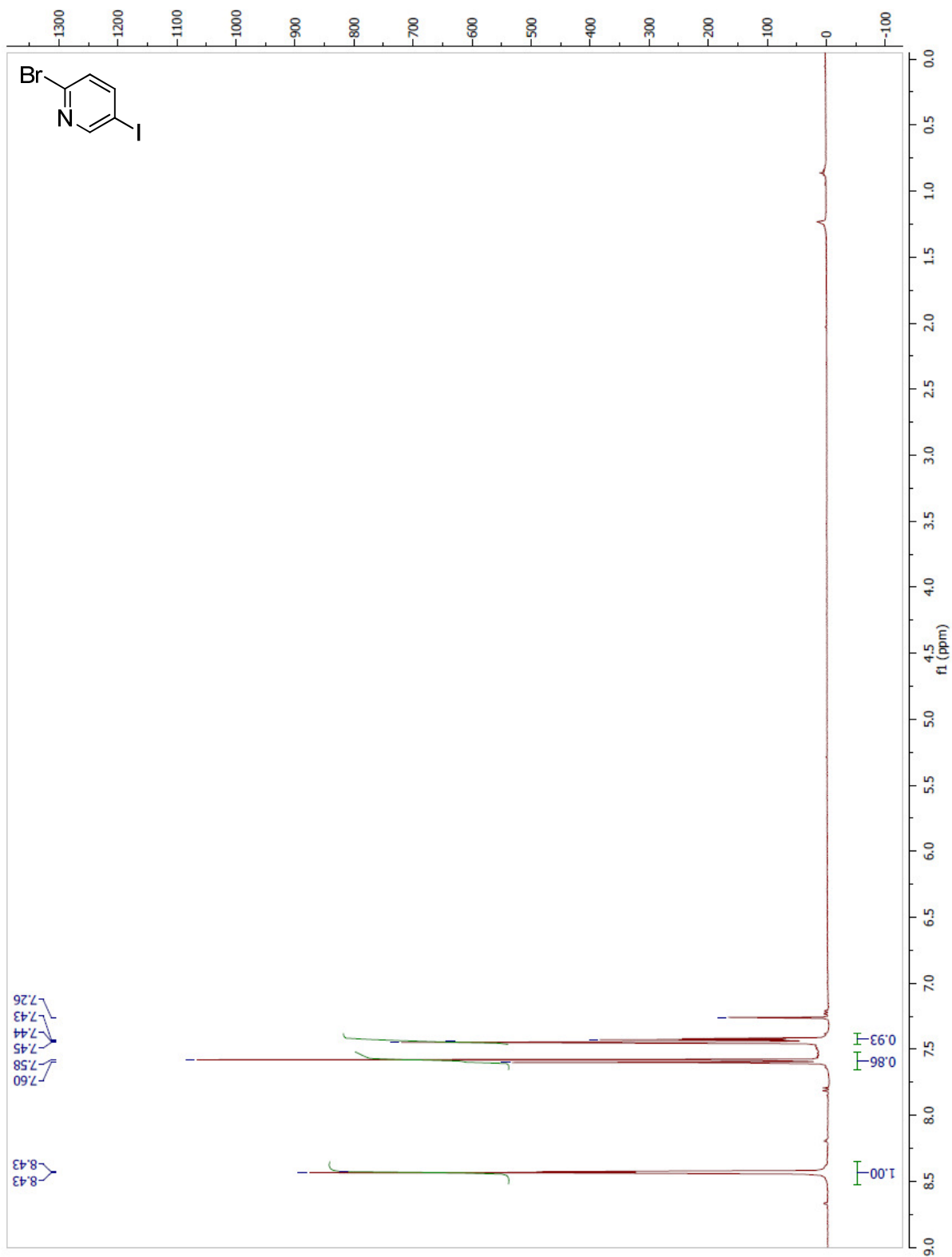
2-(5-Pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridine (56)



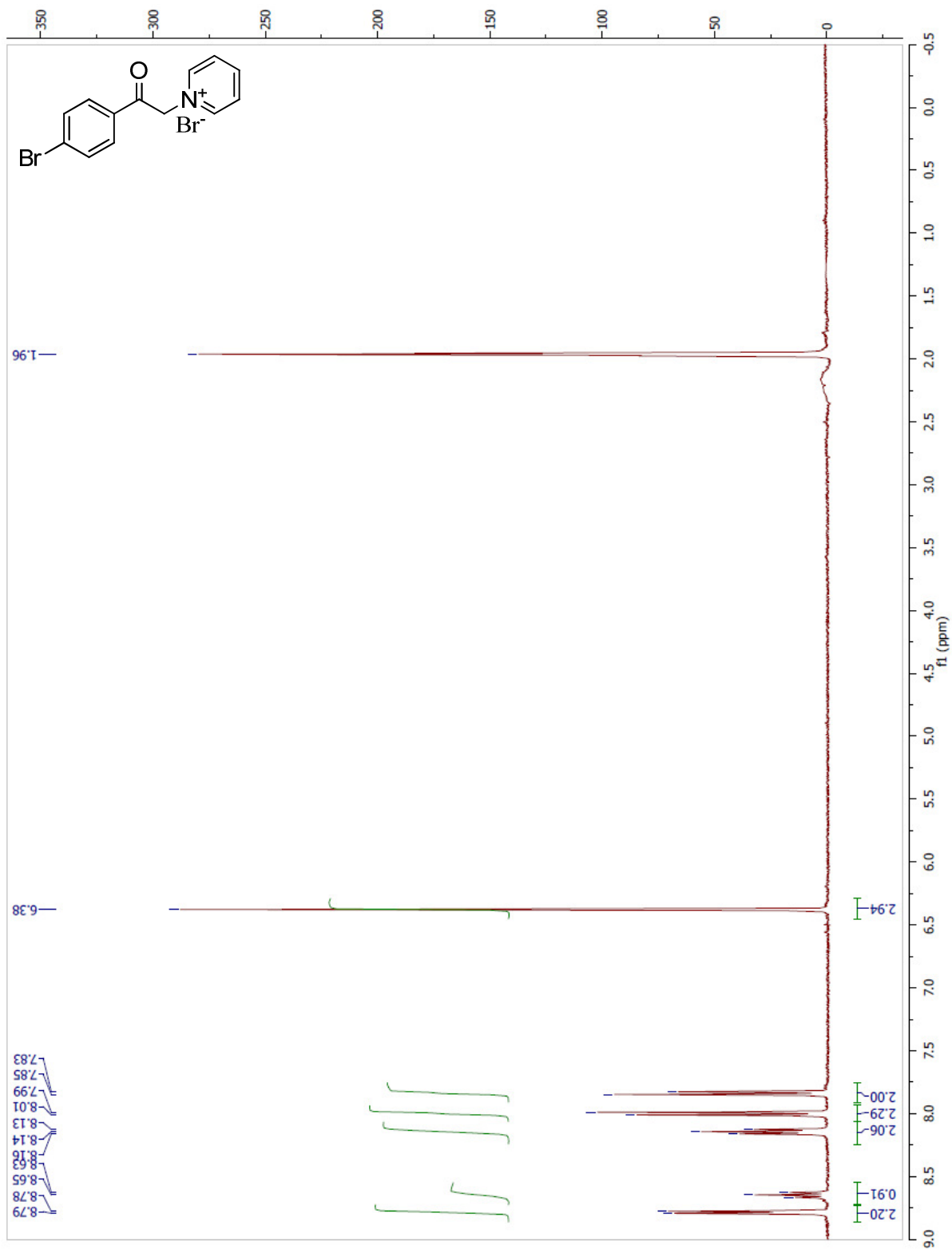
5-Bromo-2-phenylpyridine (53)



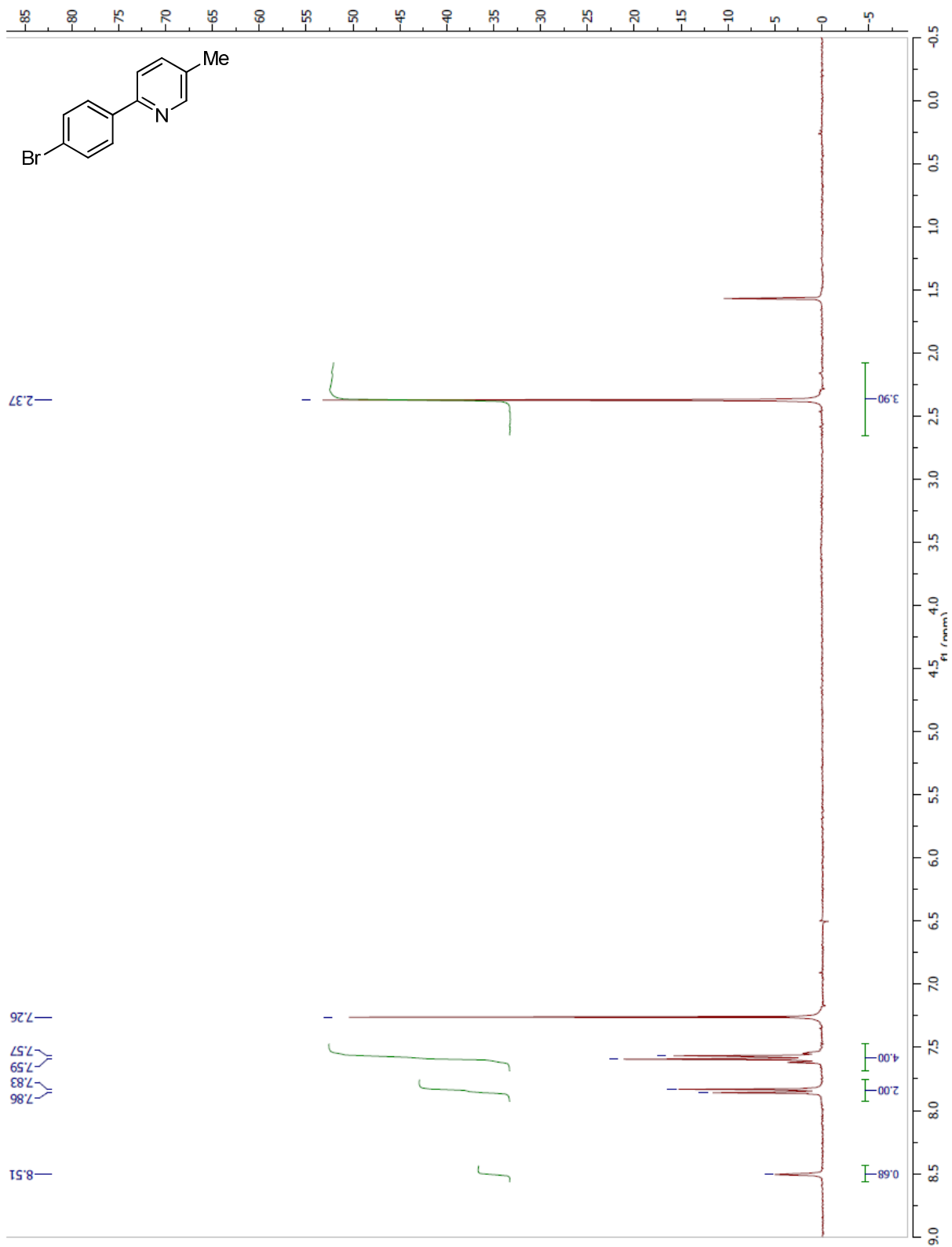
5-Bromo-2-iodopyridine (57)



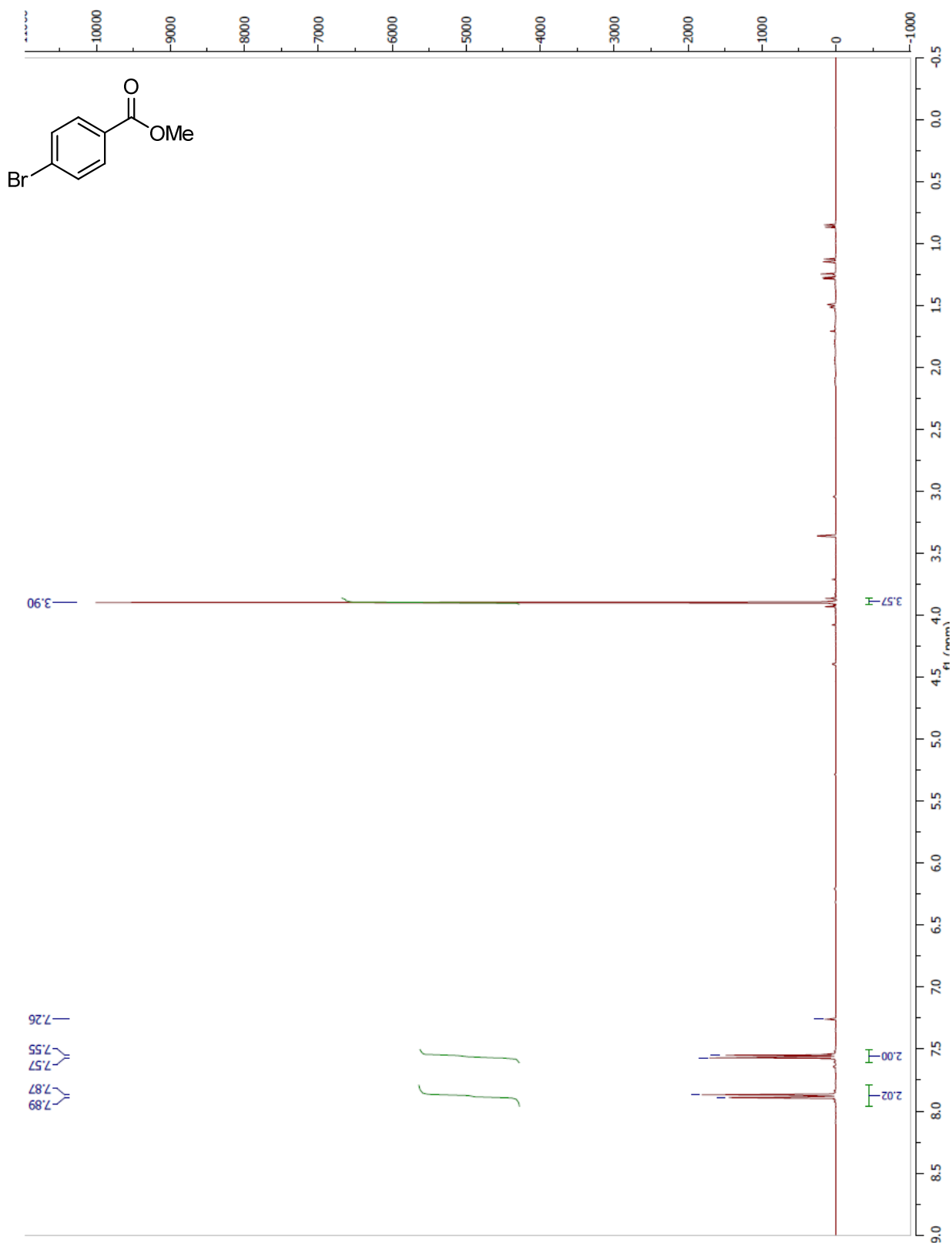
1-(2-(4-Bromophenyl)-2-oxoethyl)pyridinium bromide (59)



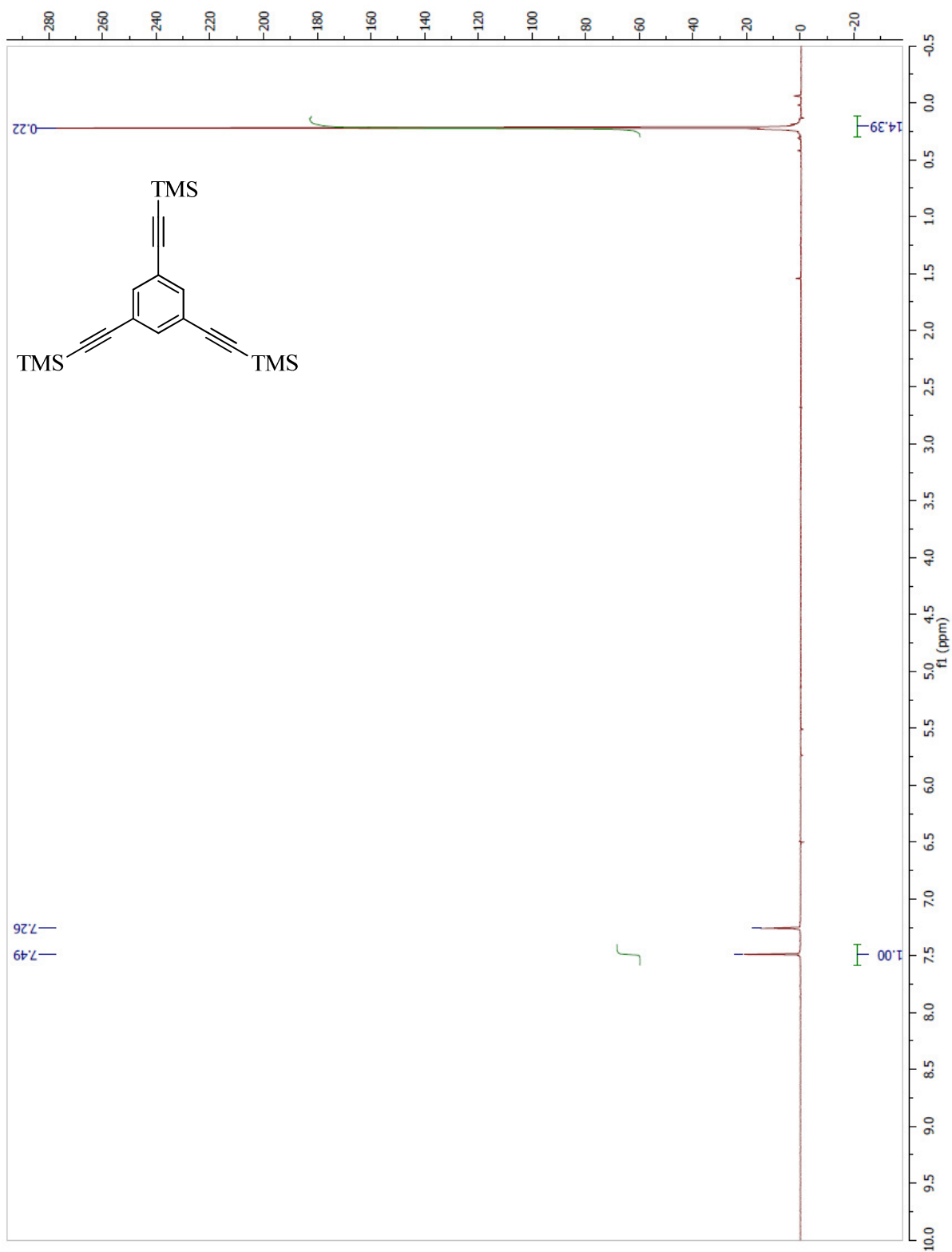
2-(4-Bromophenyl)-5-methylpyridine (54)



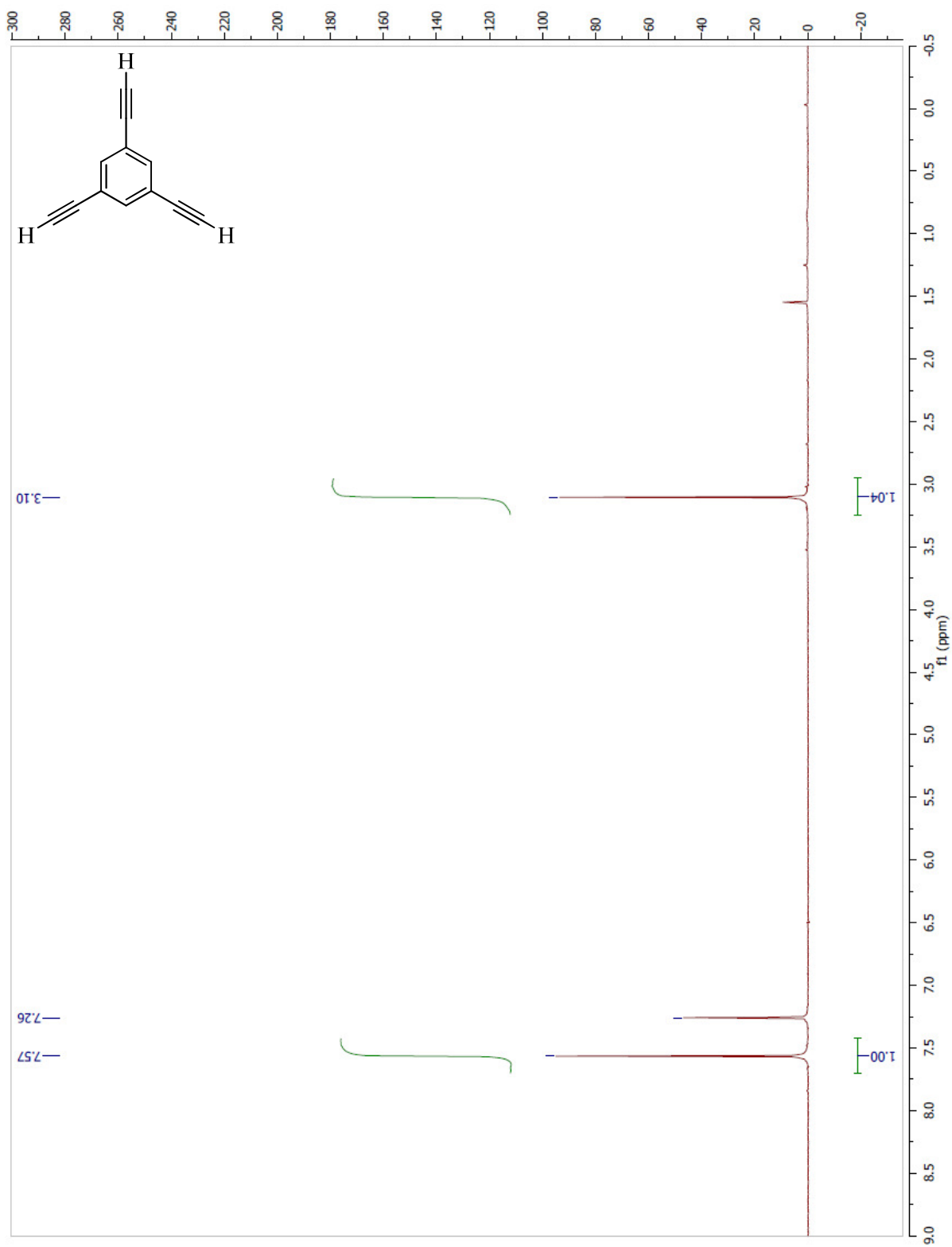
Methyl 4-bromobenzoate (61)



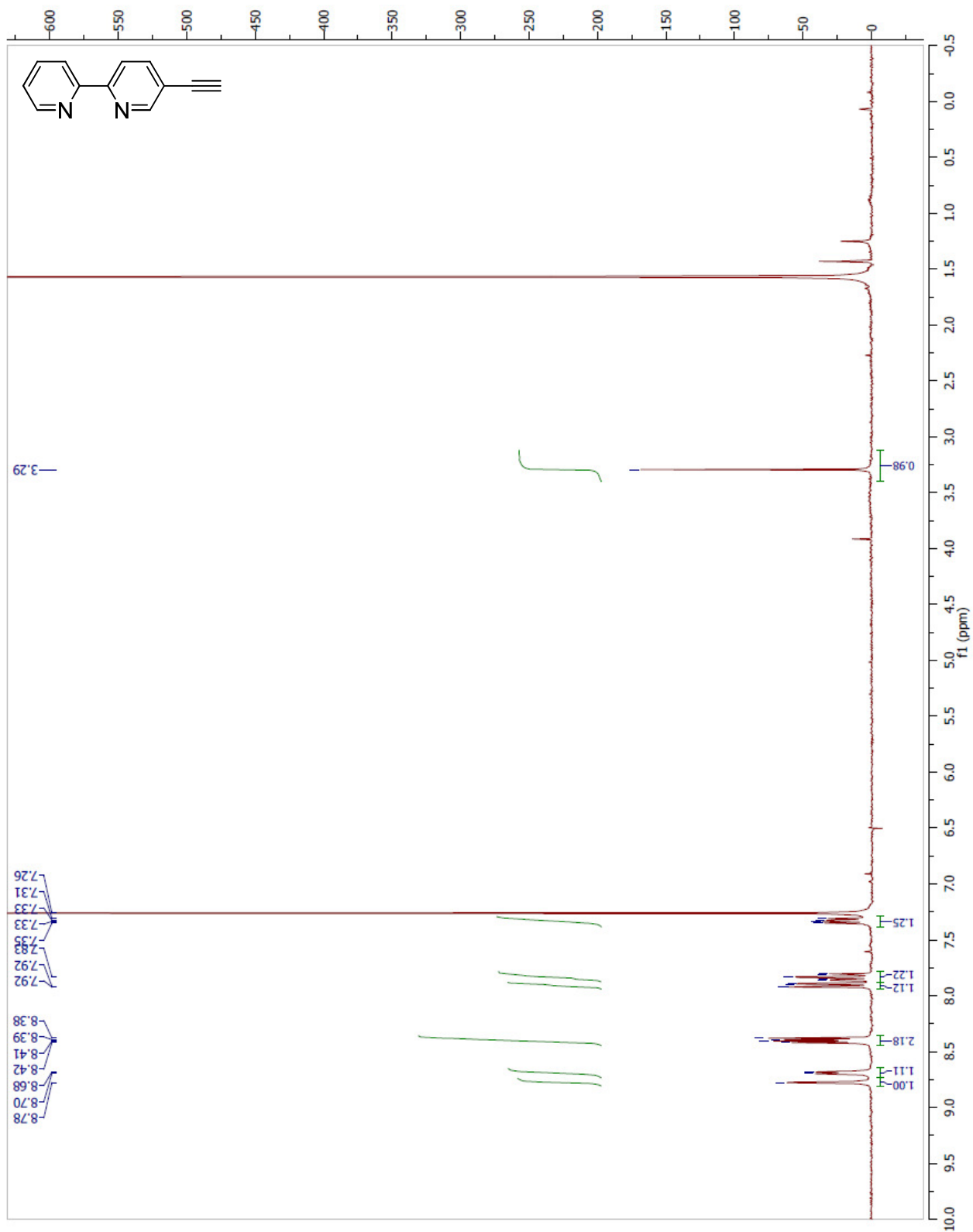
1,3,5-Tris(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzene (69)



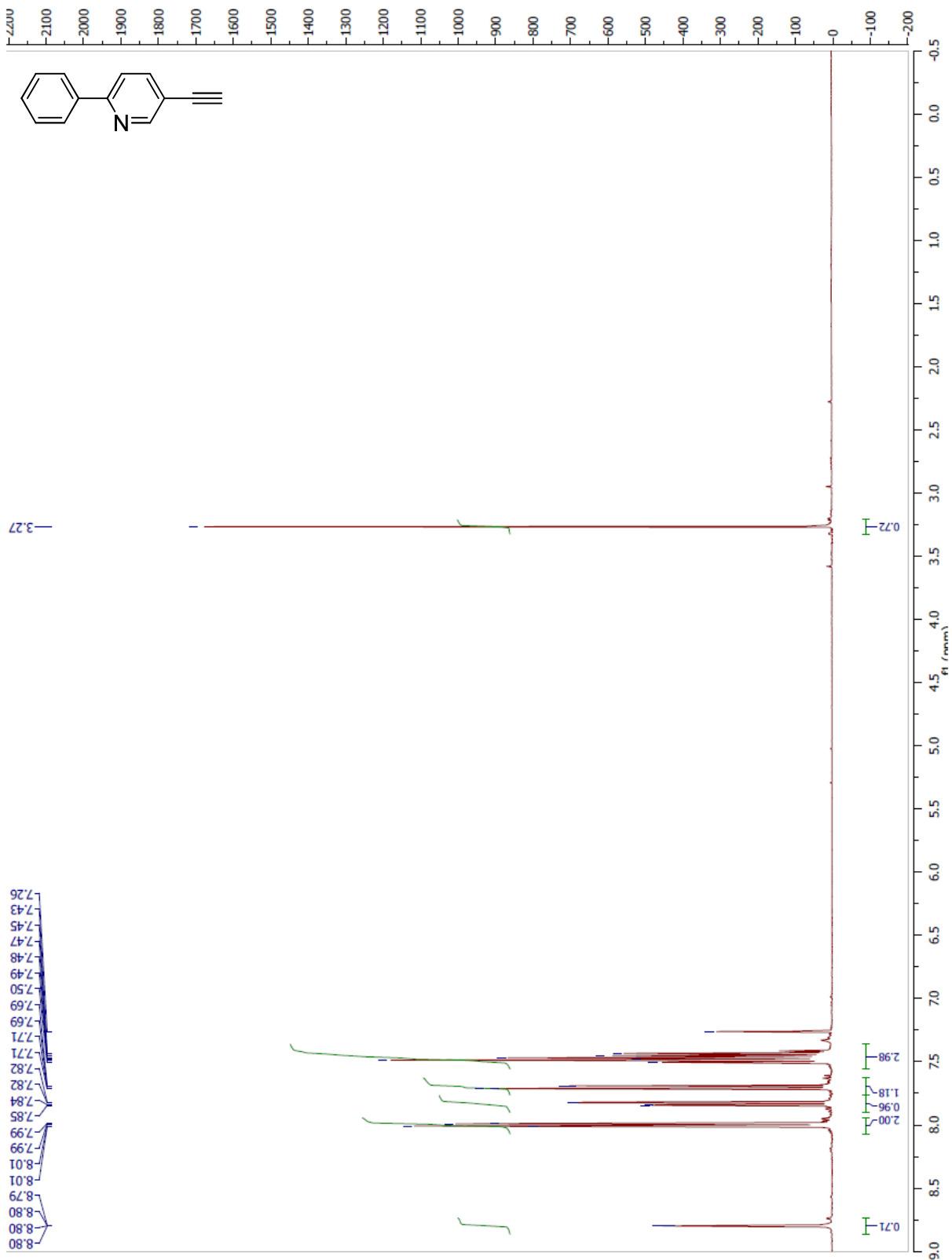
1,3,5-Triethynylbenzene (46)



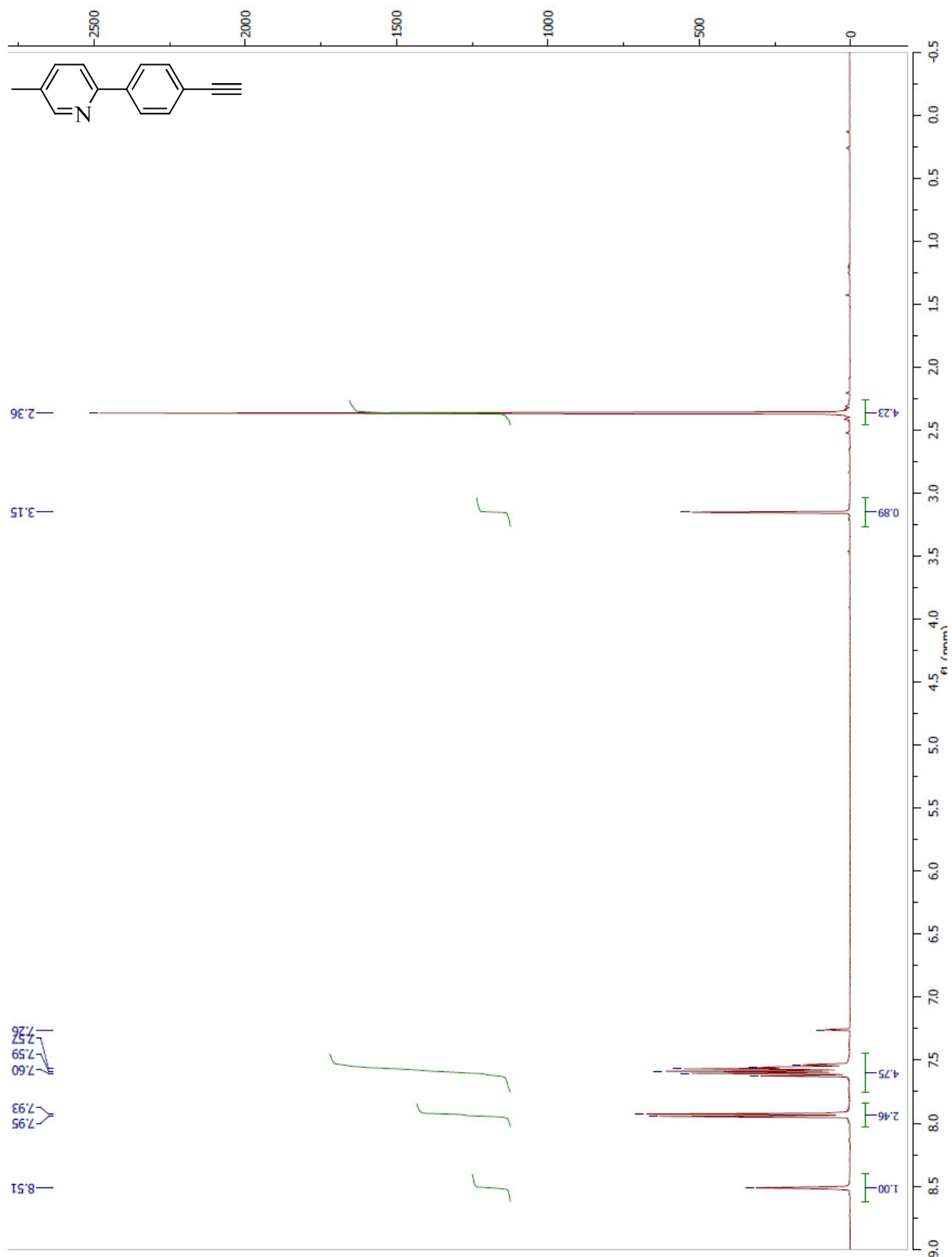
2-(5-(2-Ethynyl)pyridin-2-yl)pyridine (71)



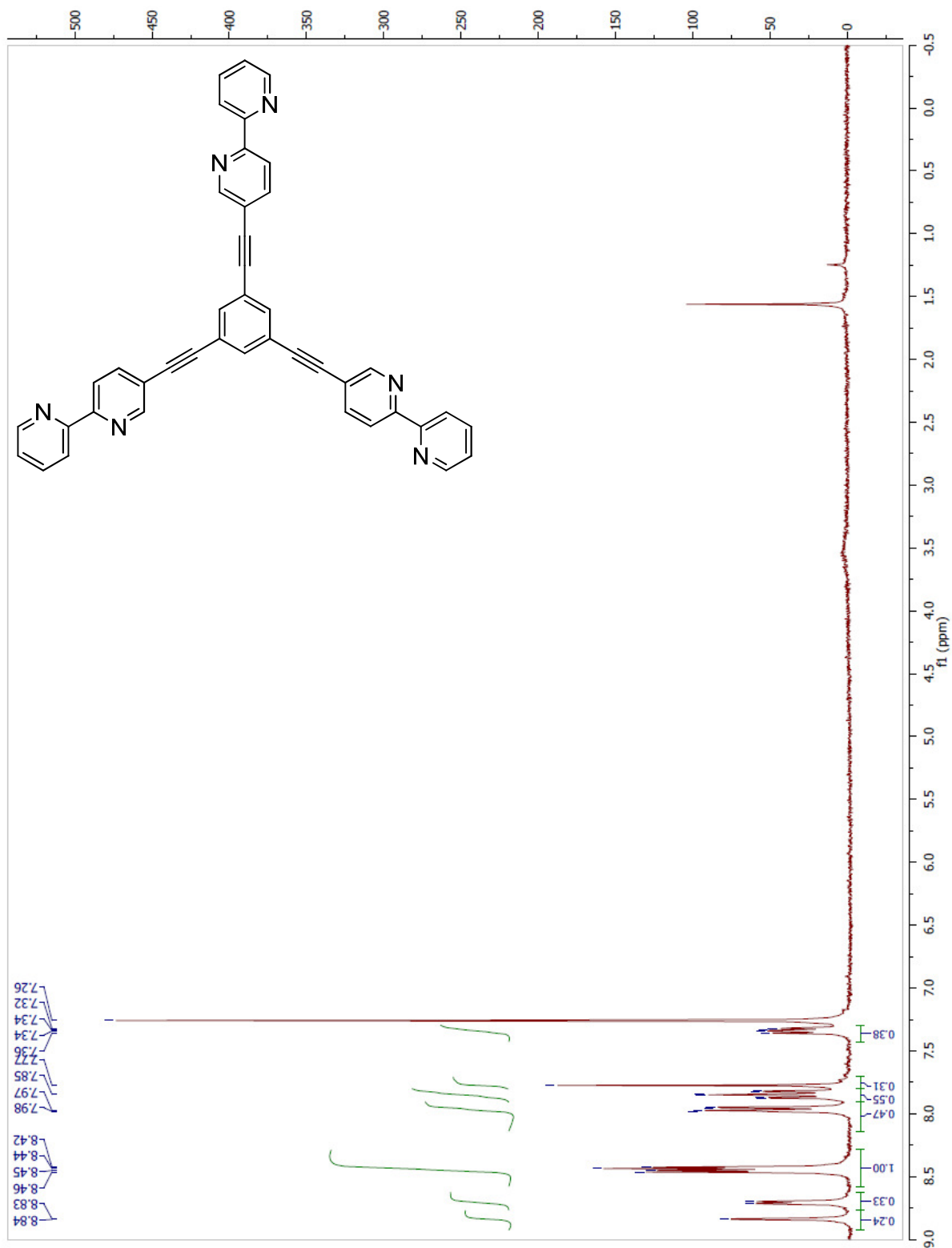
5-Ethynyl-2-phenylpyridine (73)



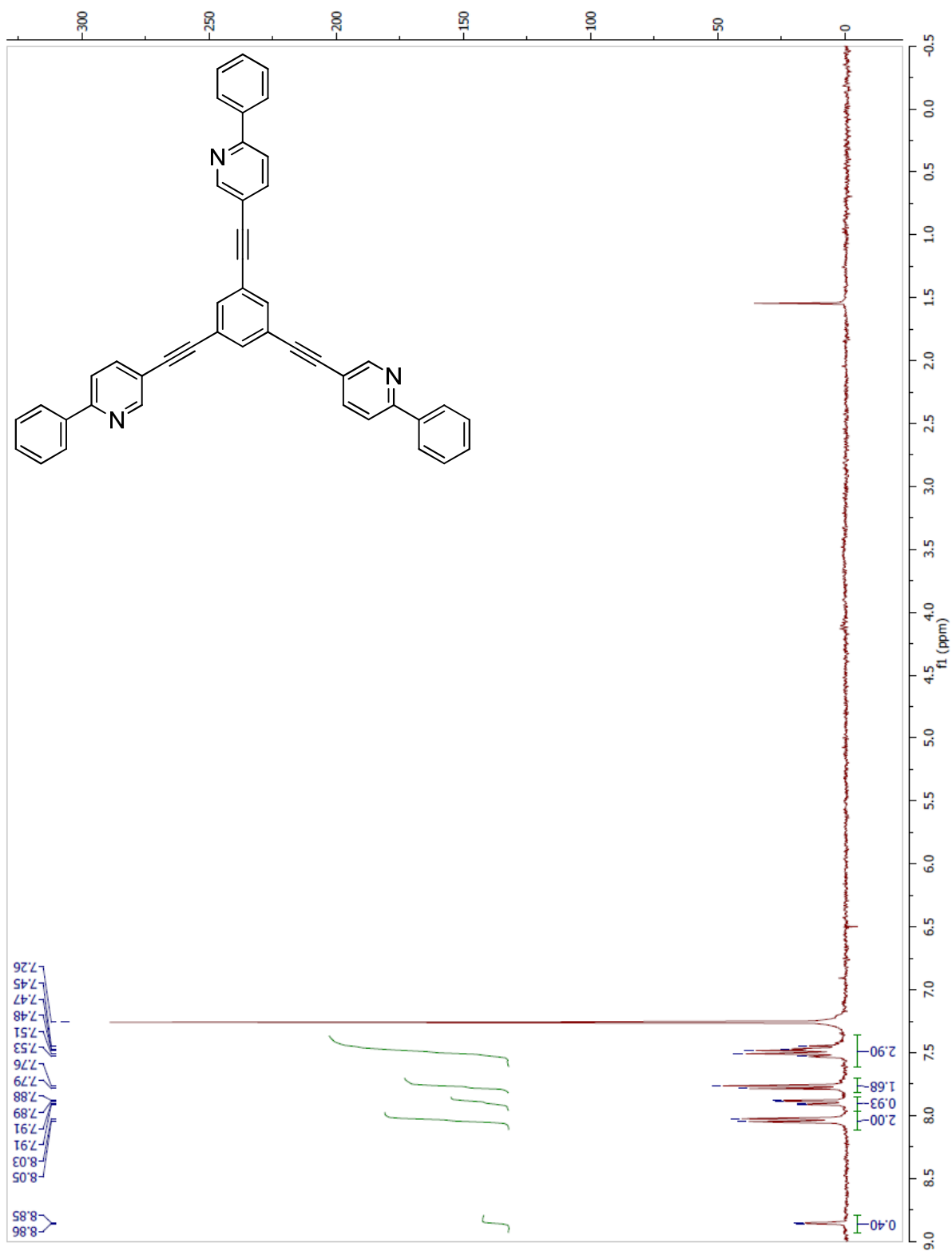
2-(4-Ethynylphenyl)-5-methylpyridine (75)



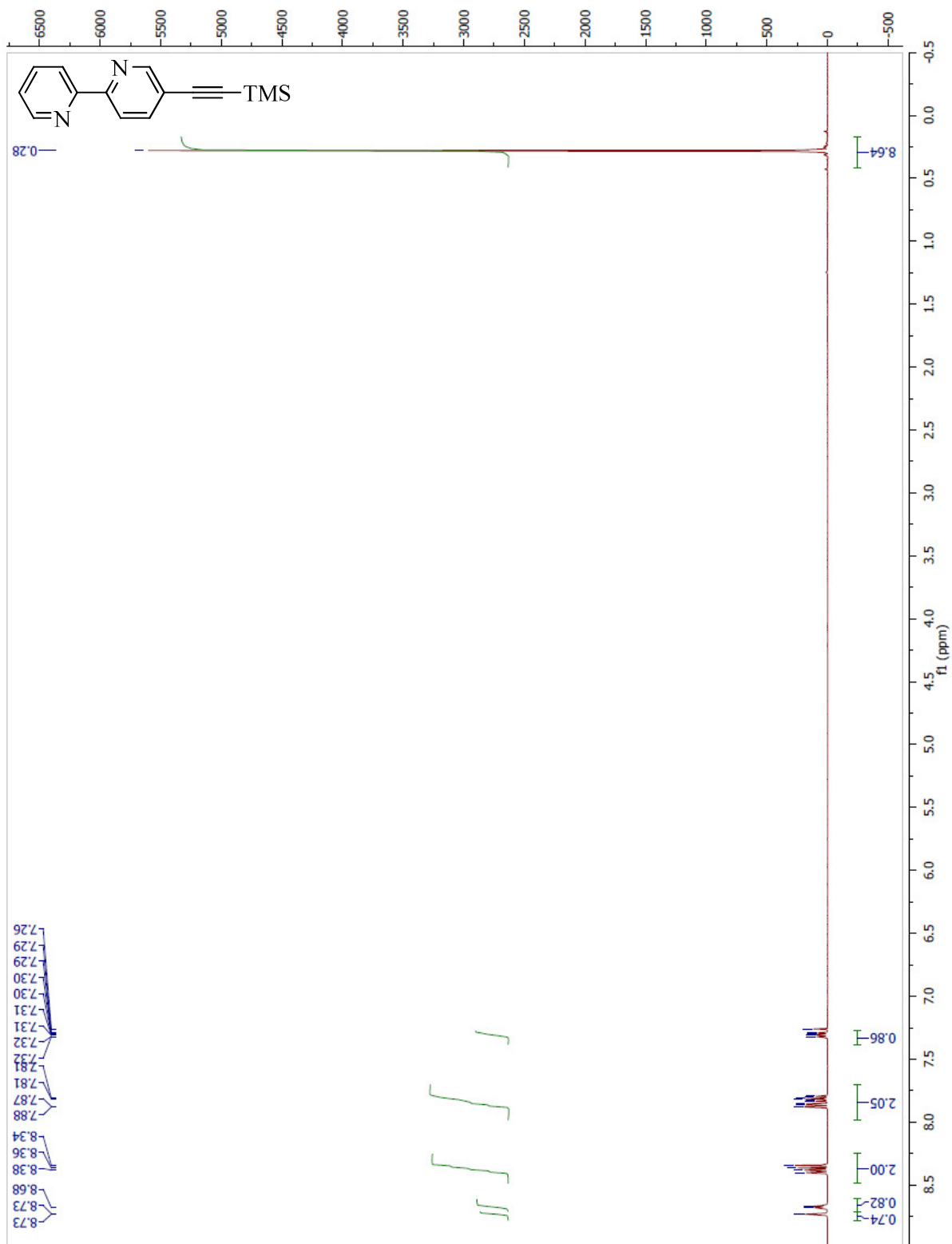
Tripod-BPy (13a)



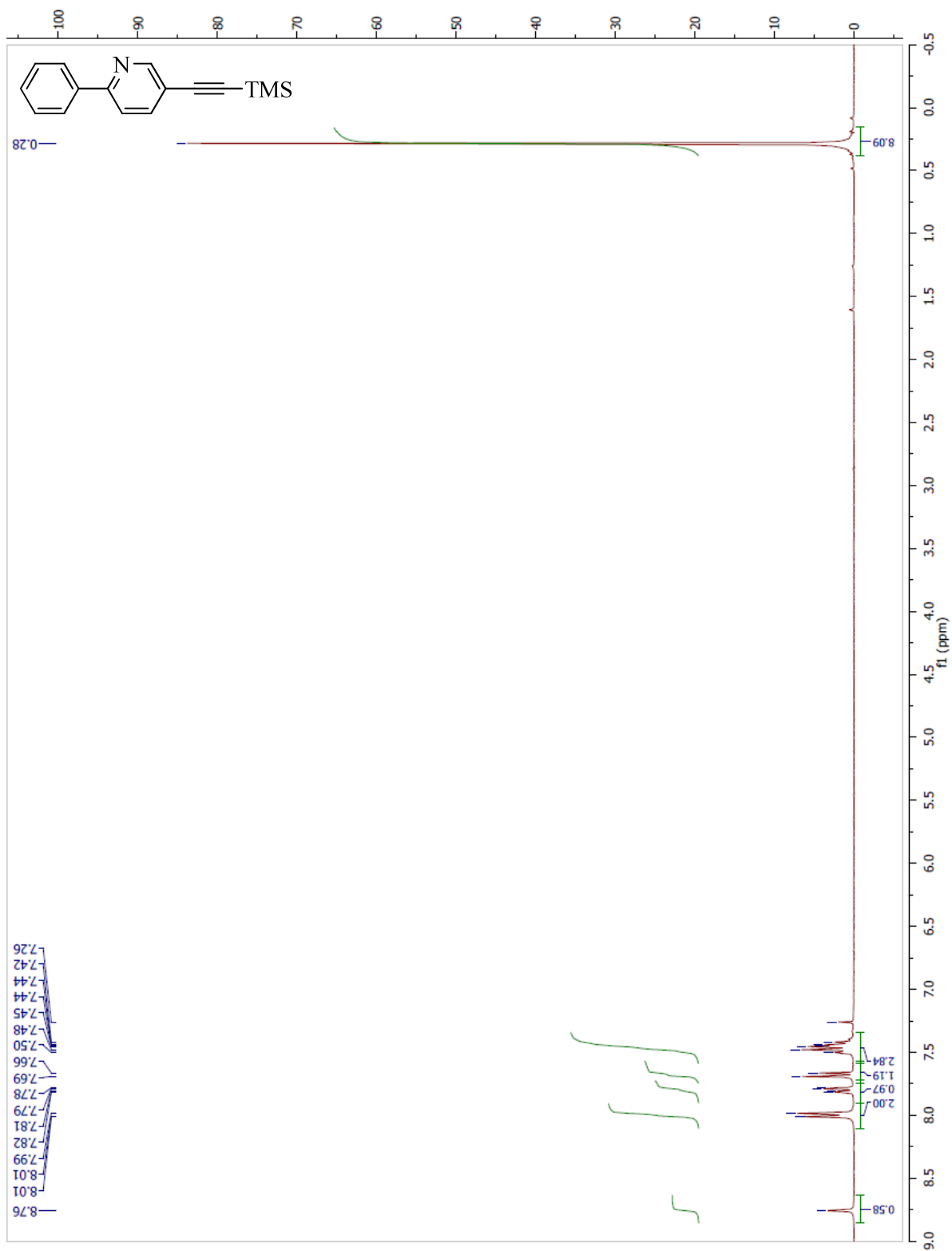
Tripod-PyPh (13b)



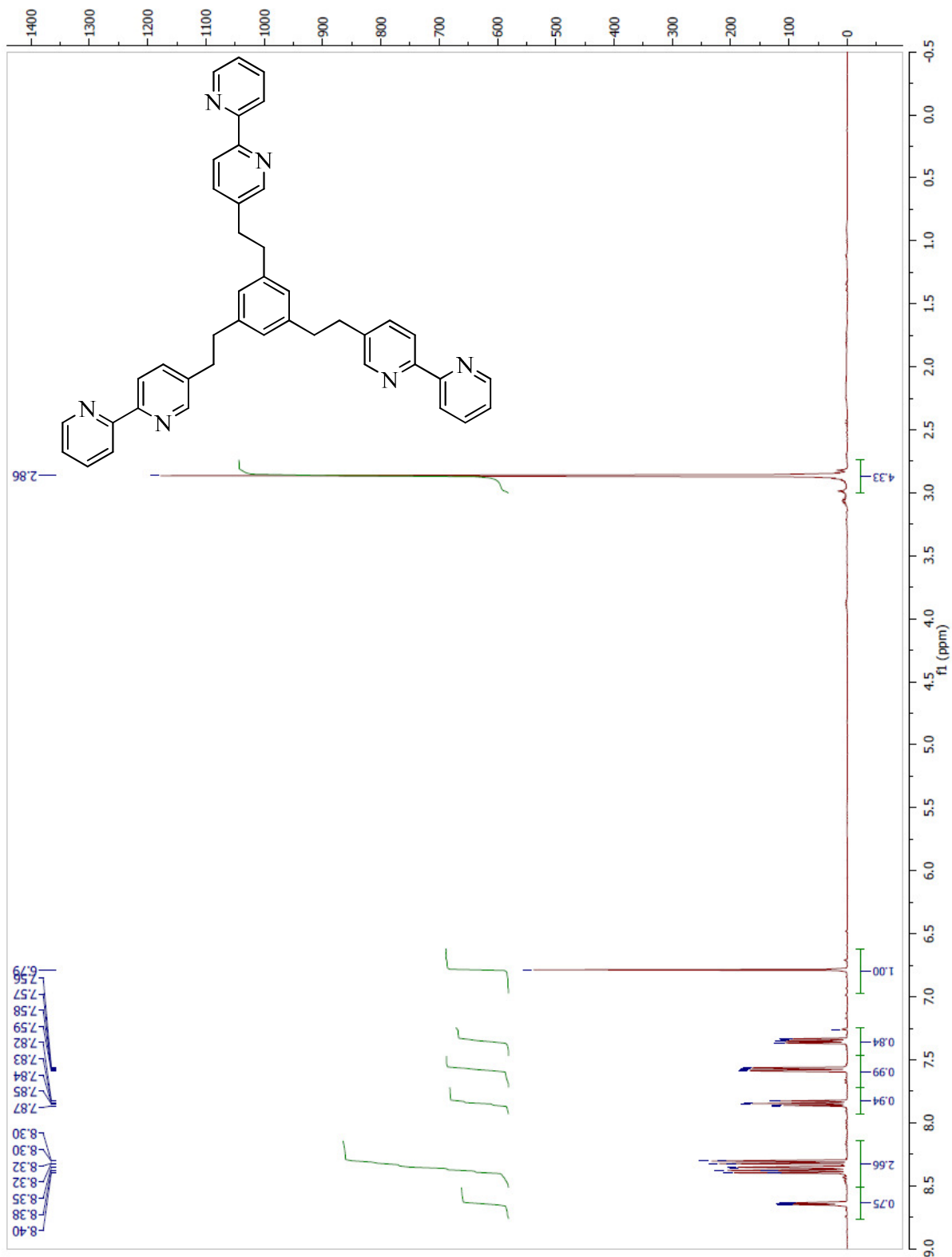
5-((Trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine (70)



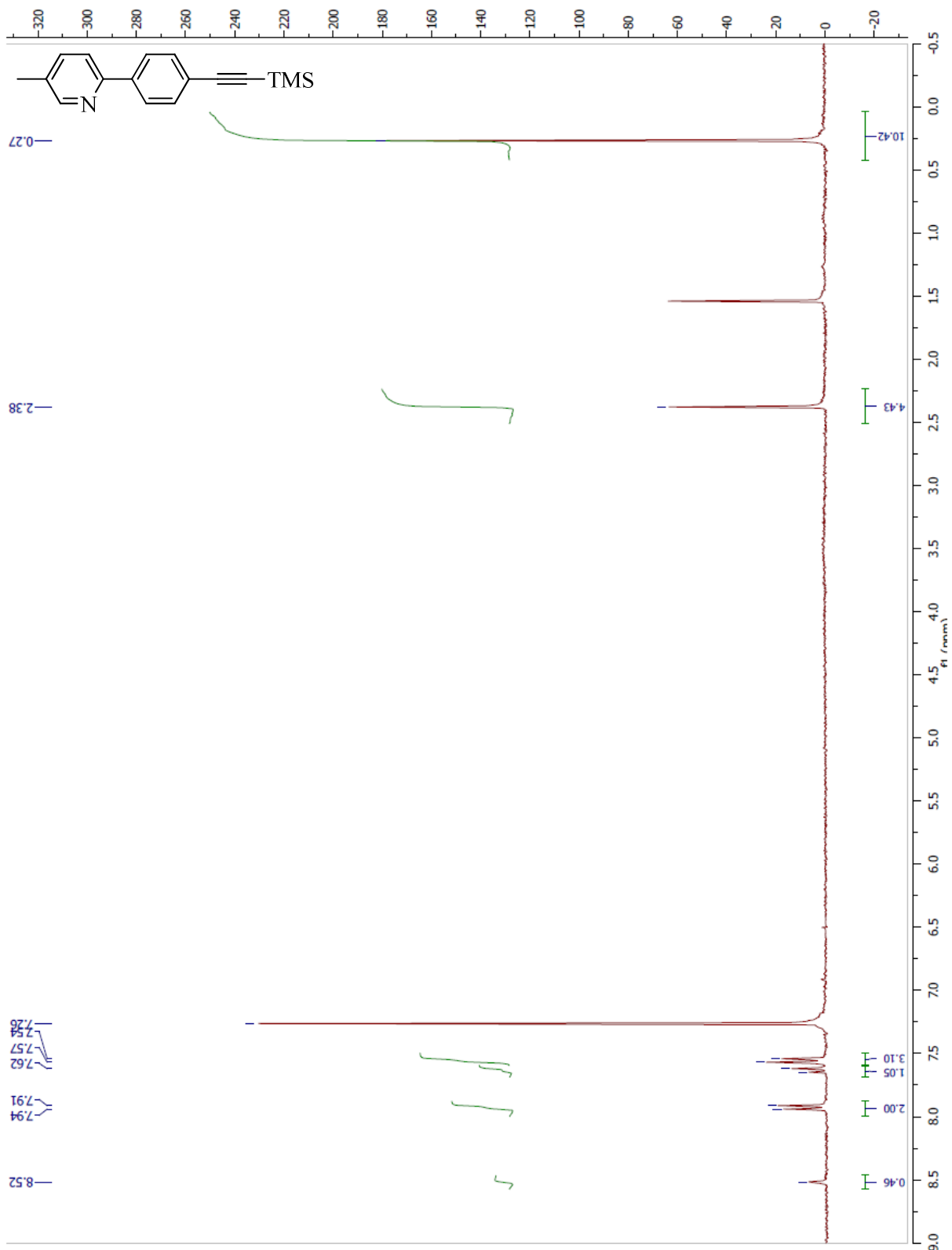
2-Phenyl-5-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine (72)



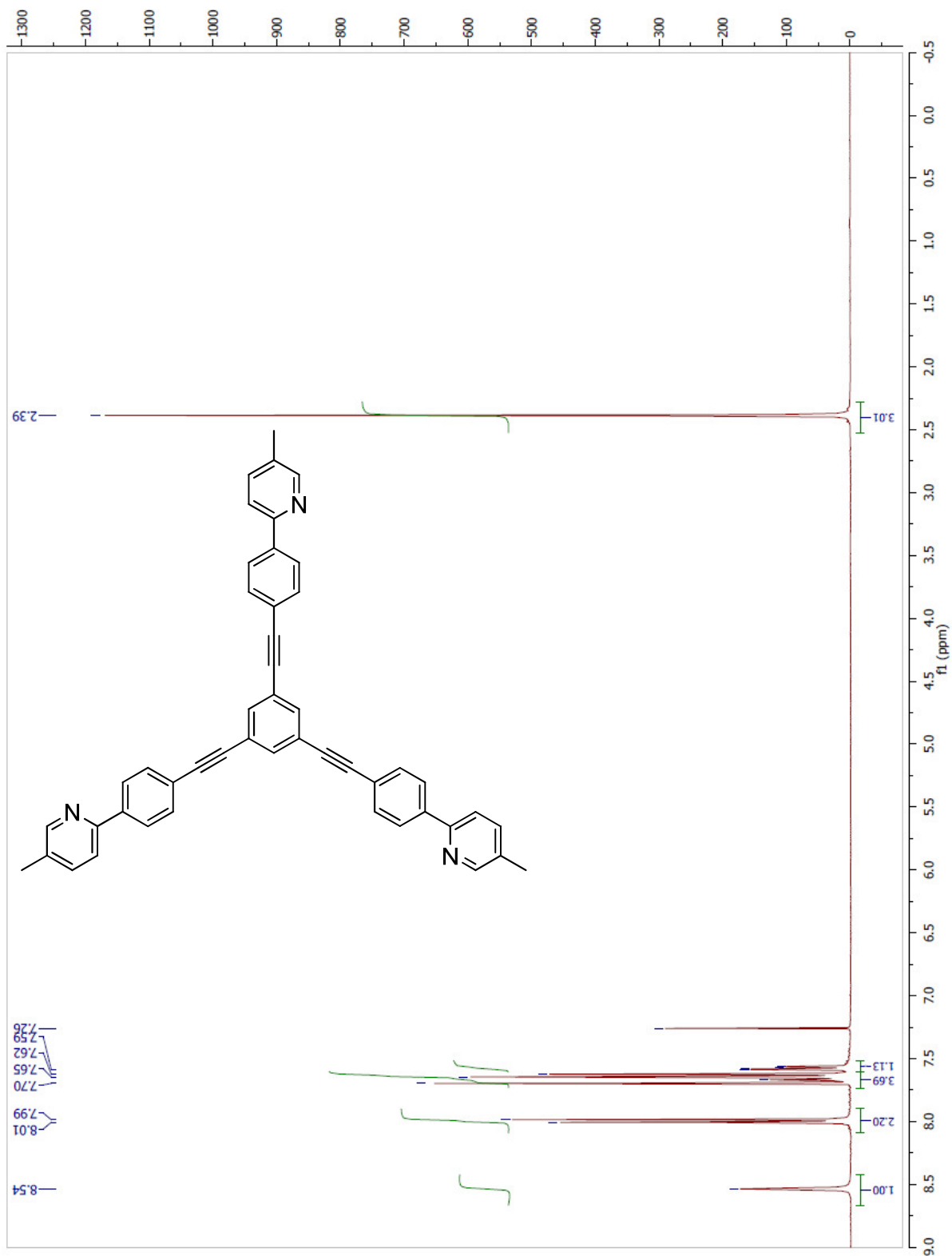
HC-BPy (14a)



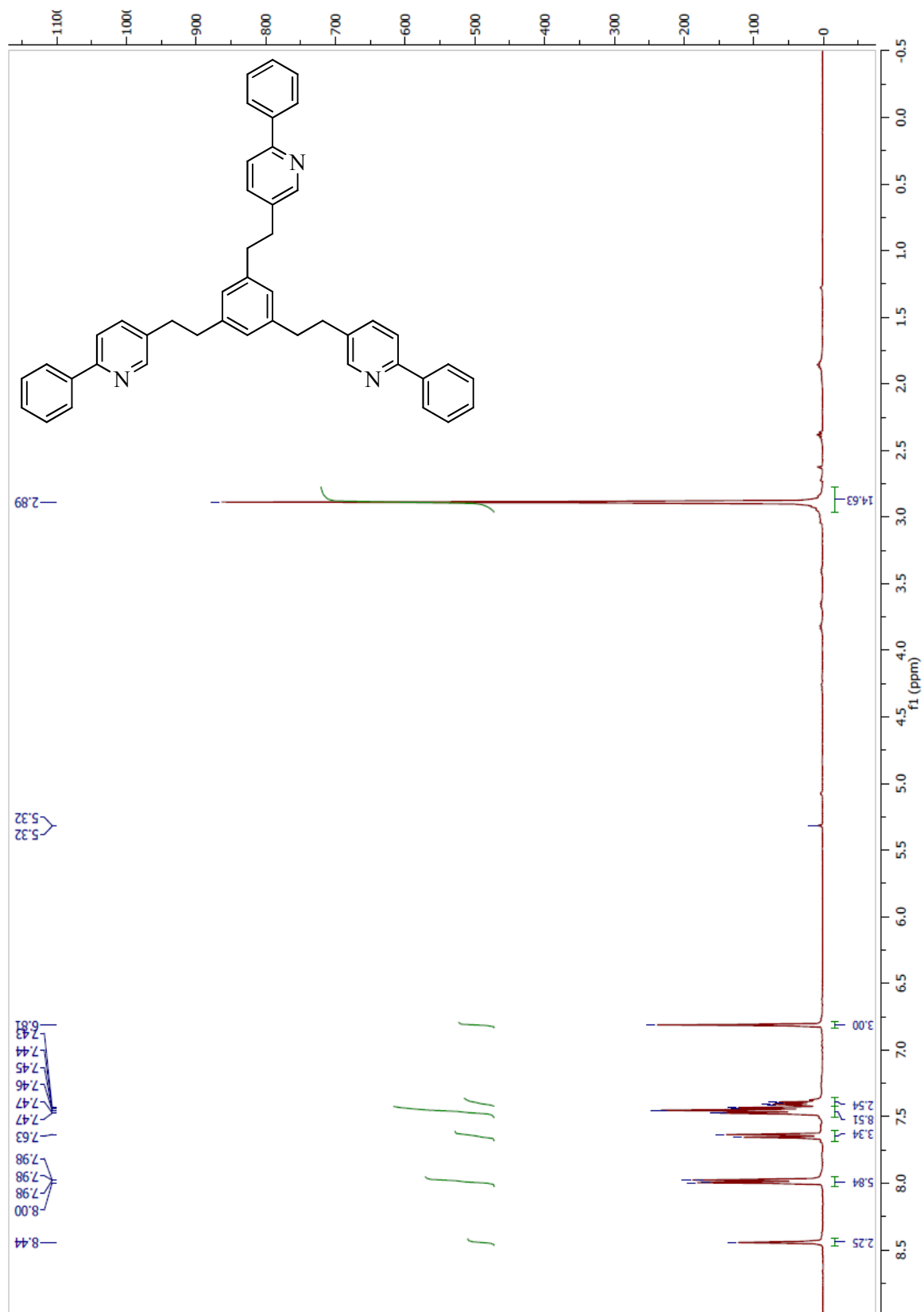
5-Methyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)pyridine (74)



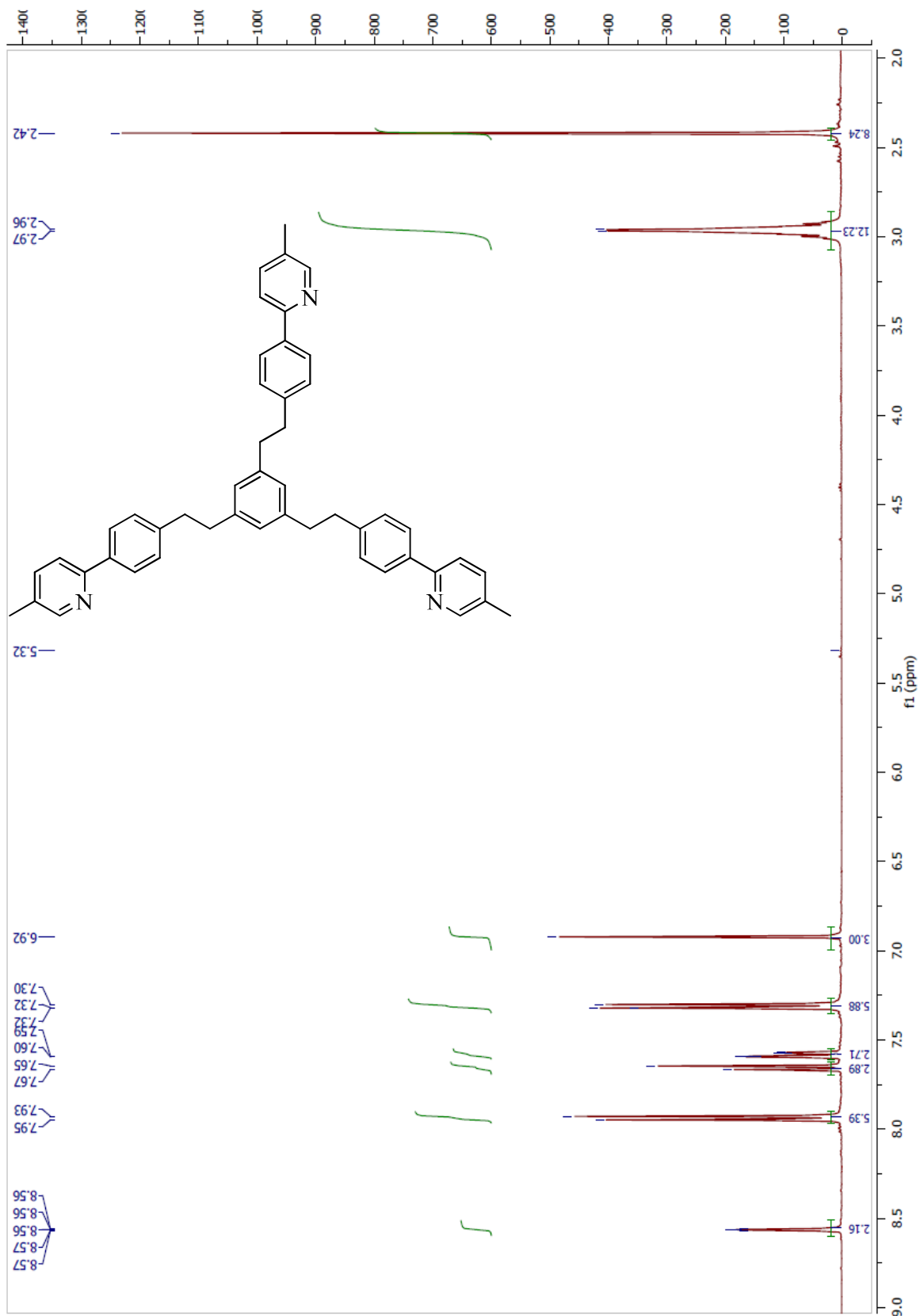
Tripod- Ph(5Me)Py (13c)



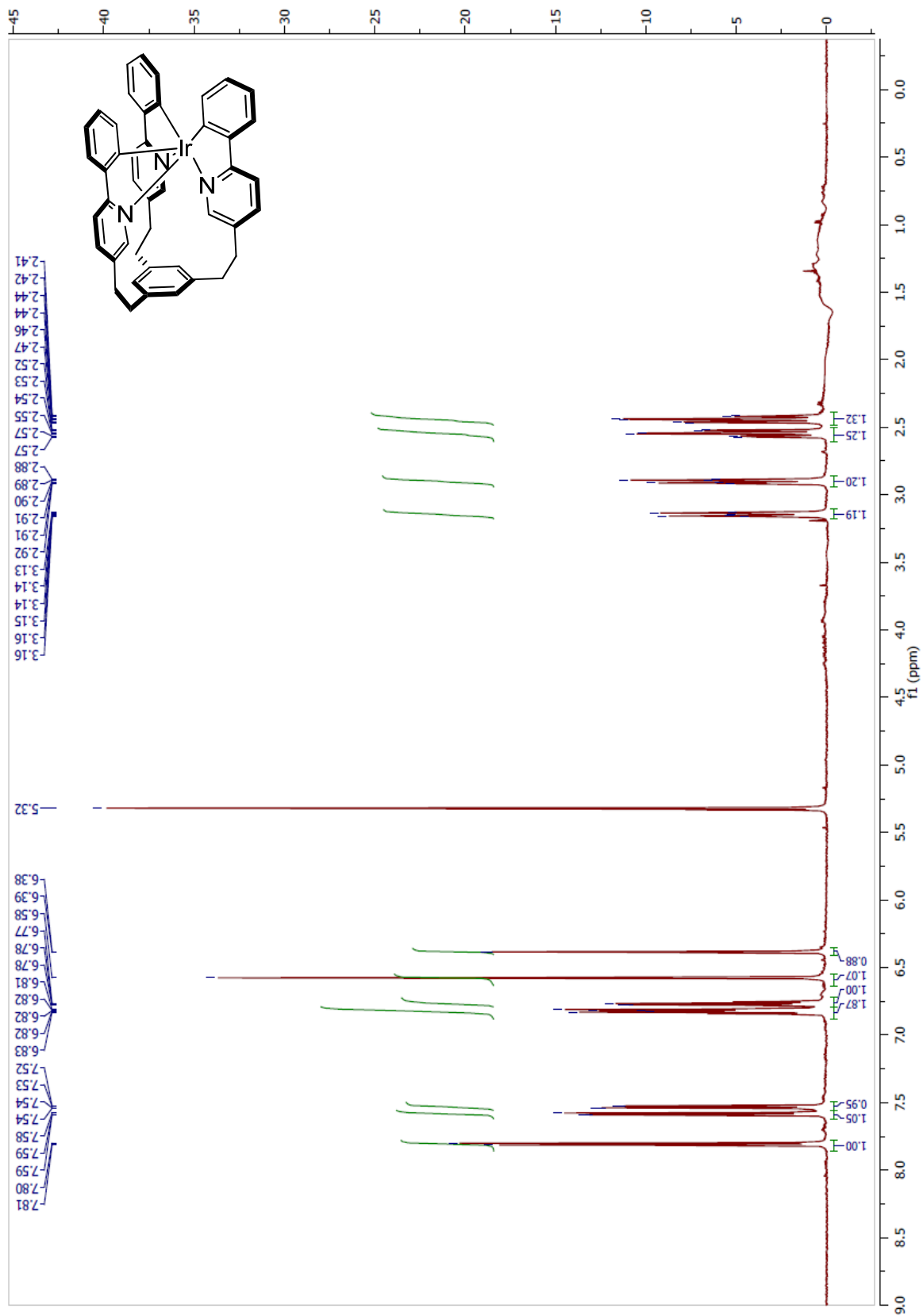
HC-PyPh (14b)



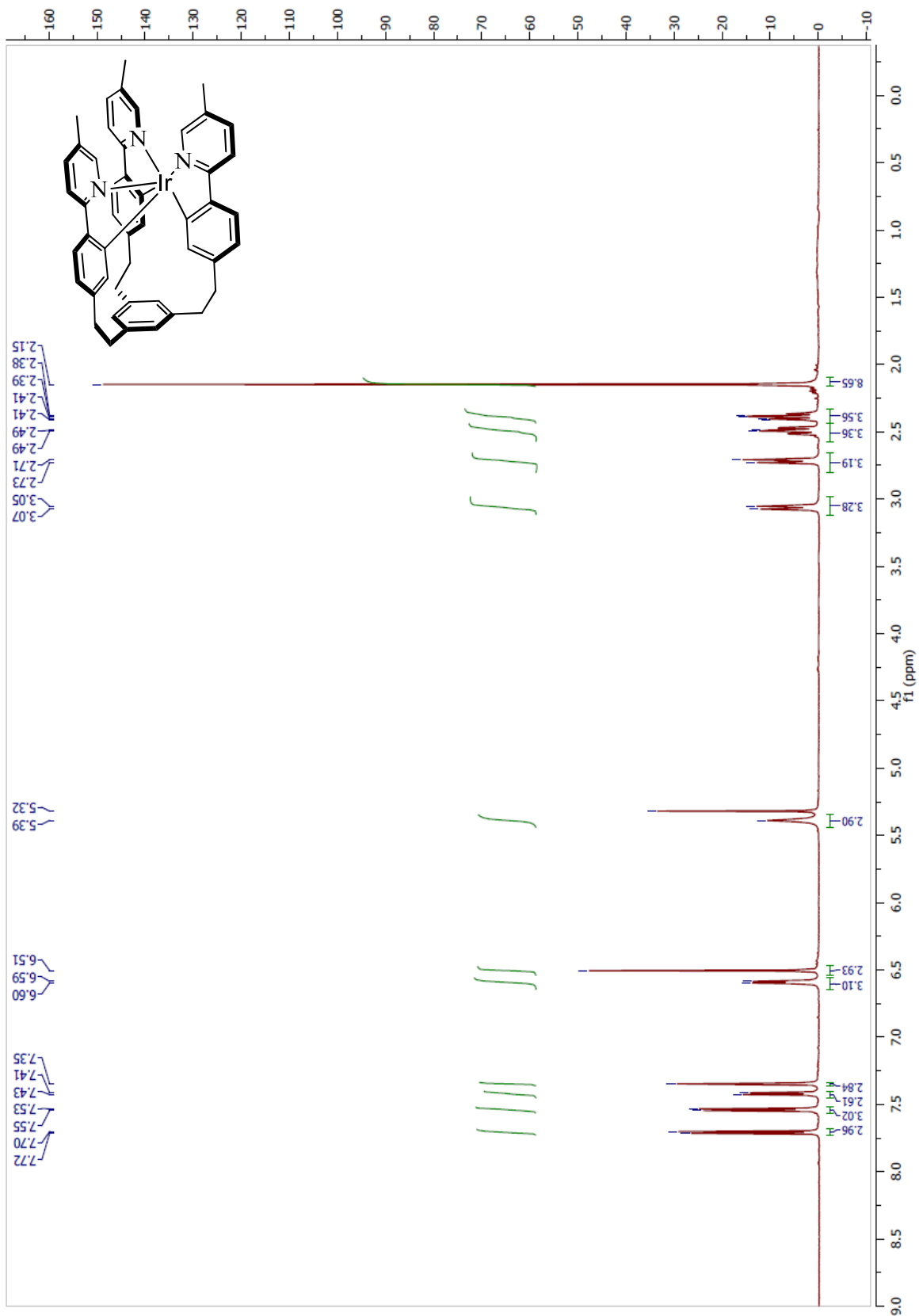
HC-Ph(5Me)Py (14c)



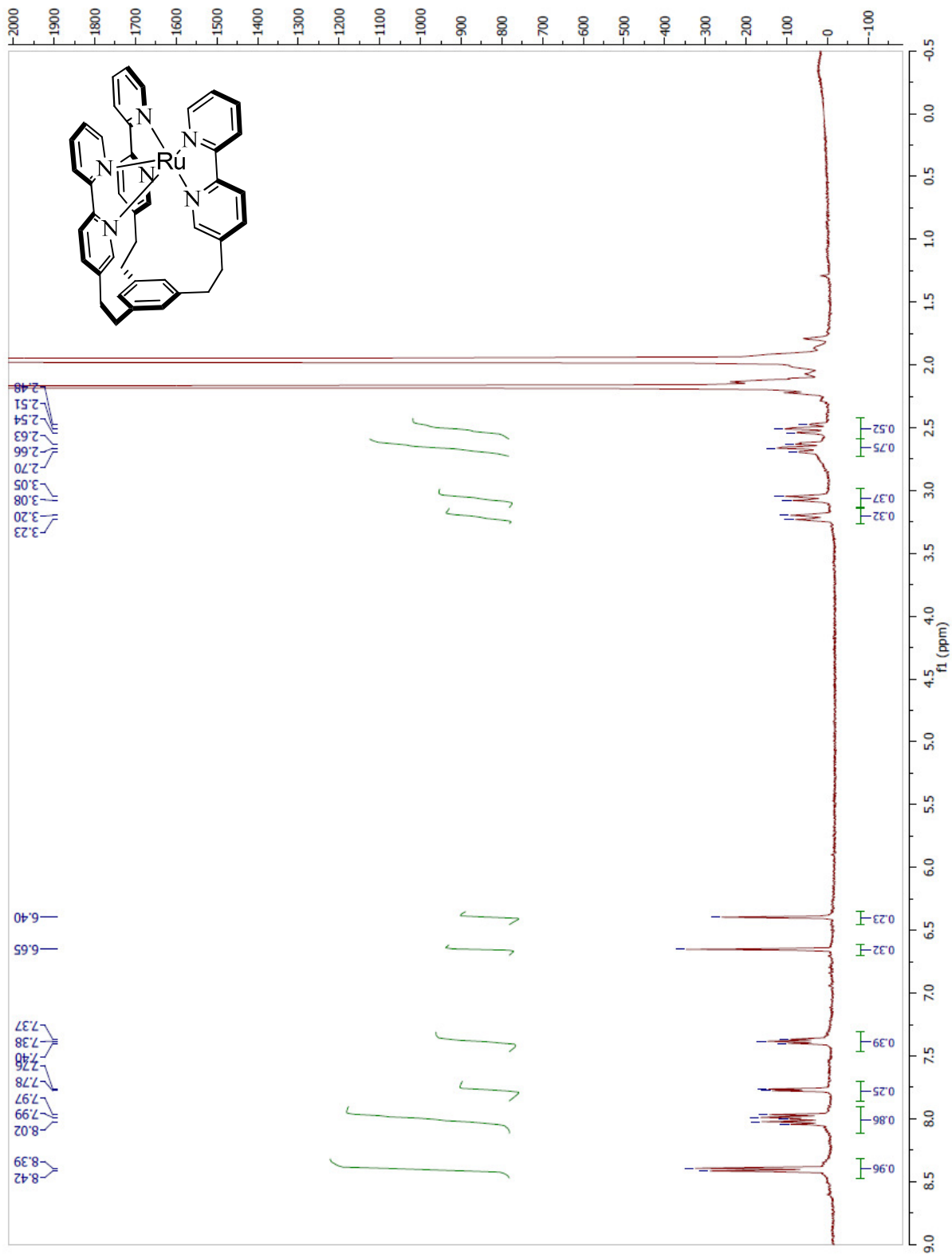
Ir•HC-PyPh (77)



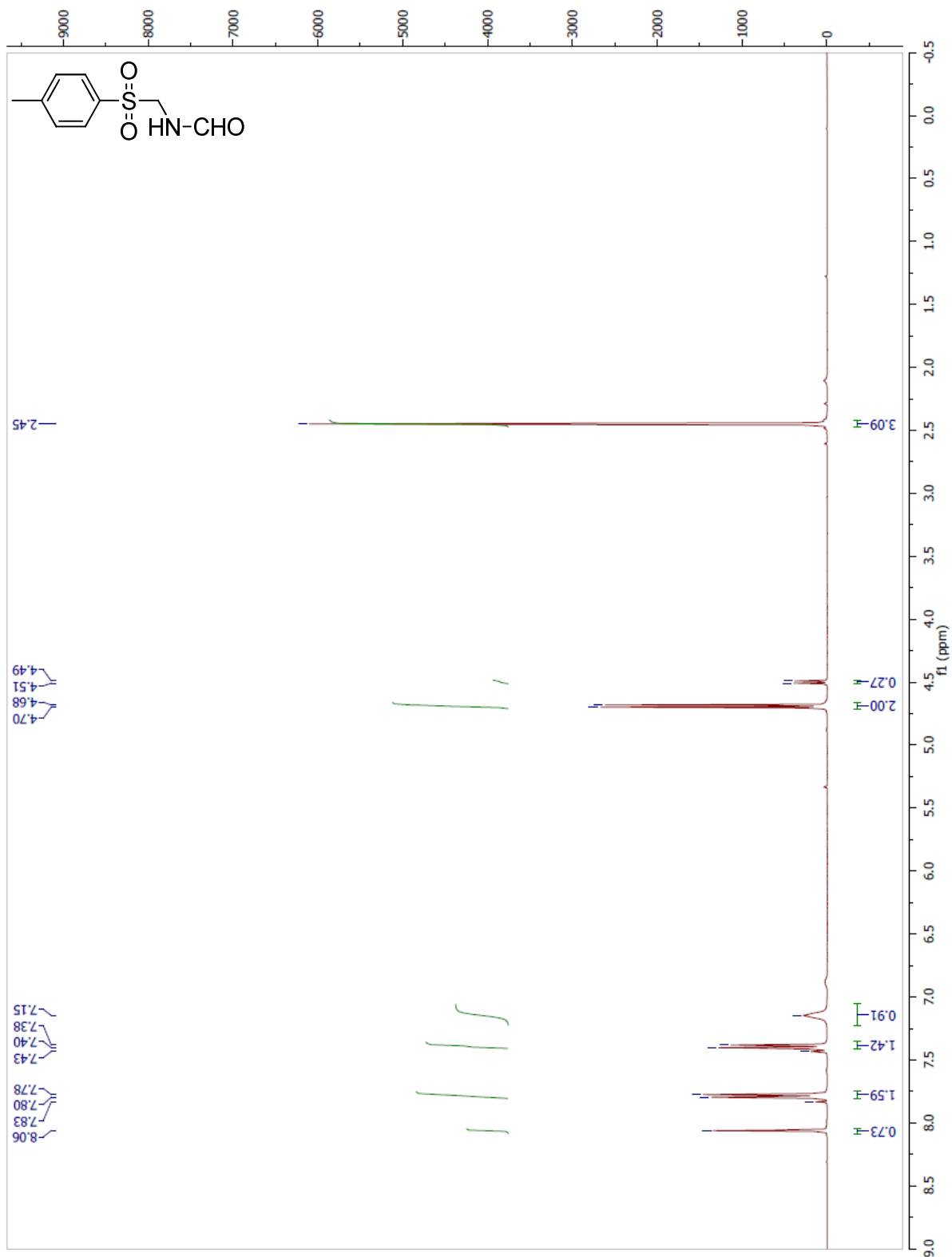
Ir•HC-Ph(5Me)Py (78)



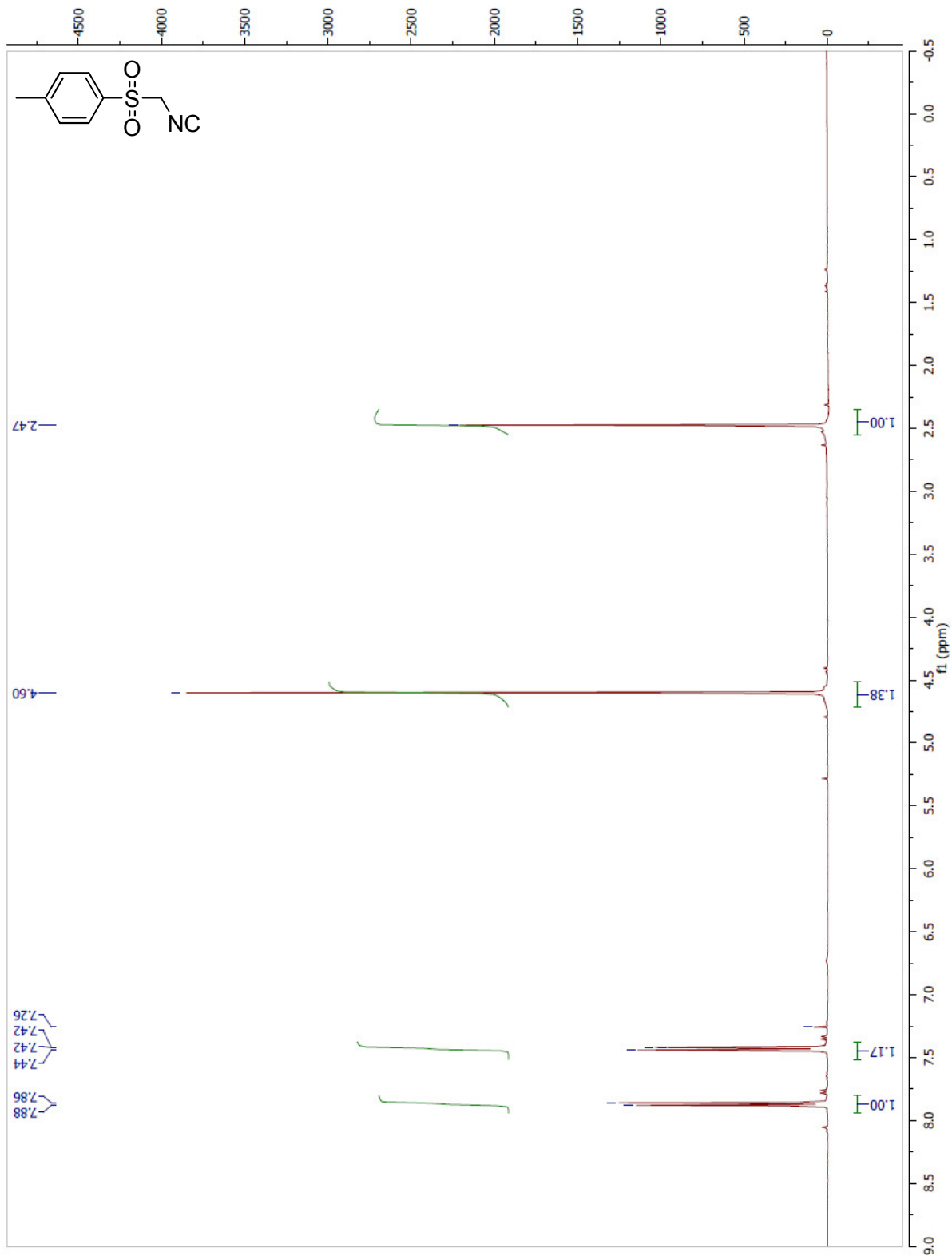
[Ru•HC-Bpy](PF₆)₂ (79)



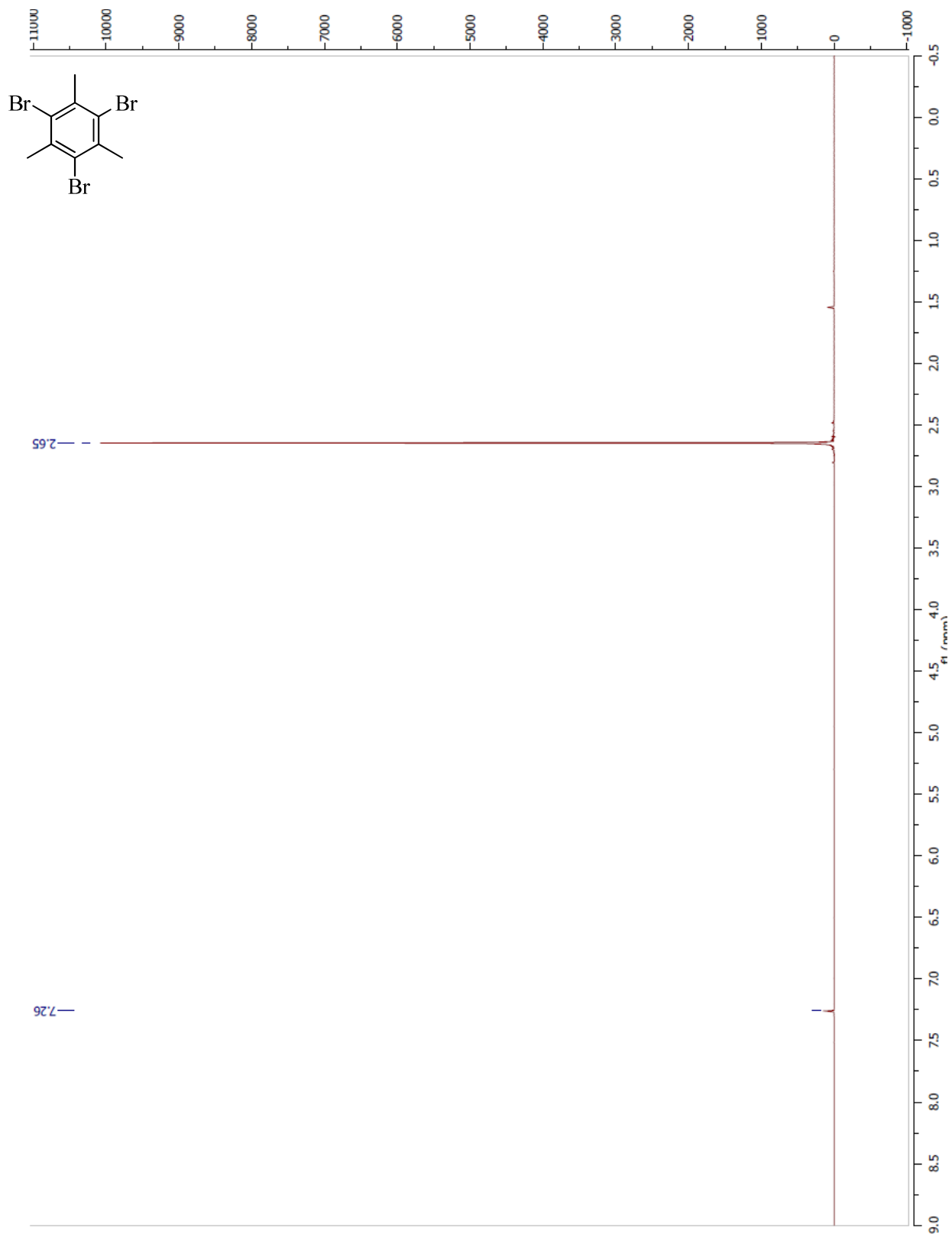
N-(Tosylmethyl)formamide (83)



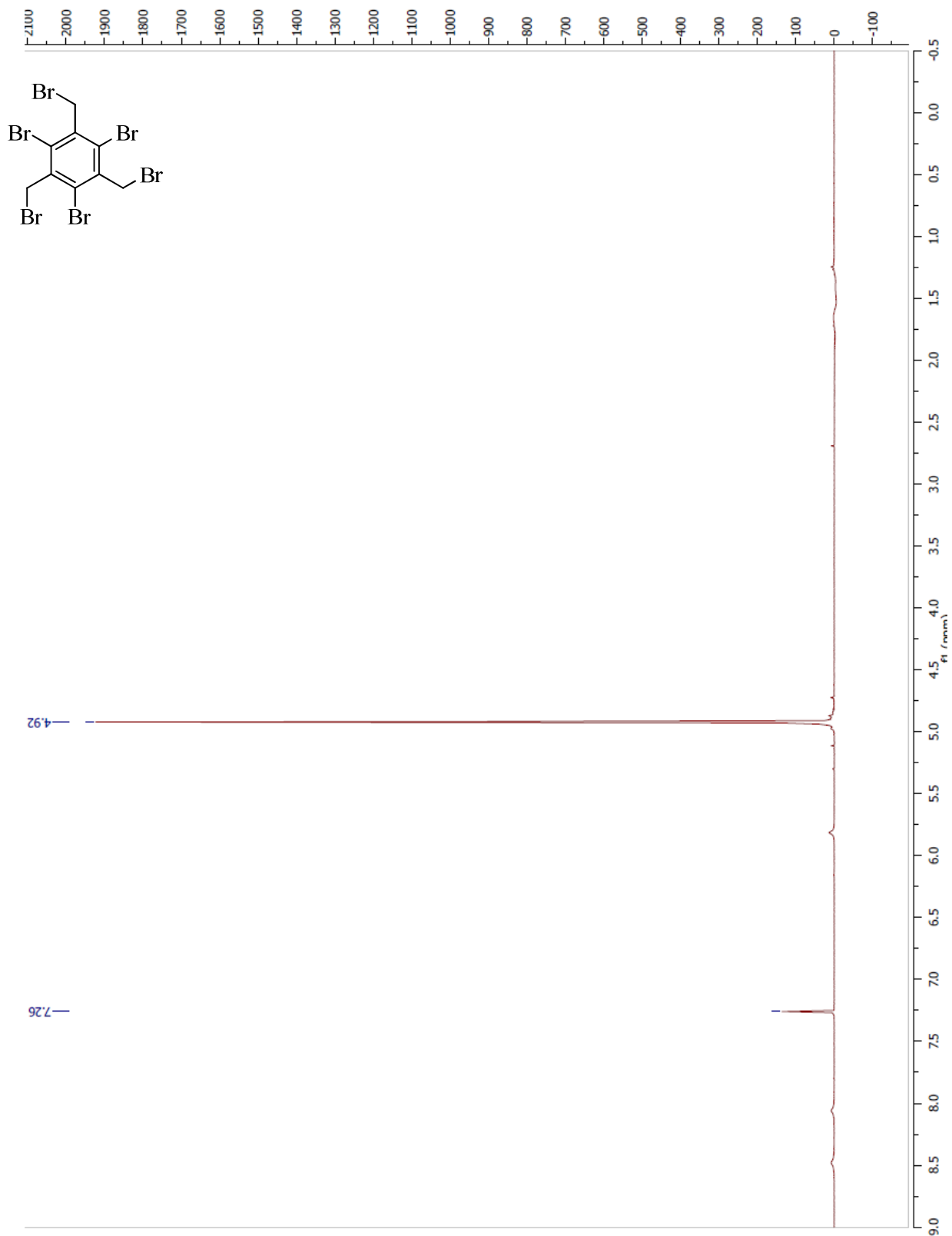
TosMIC



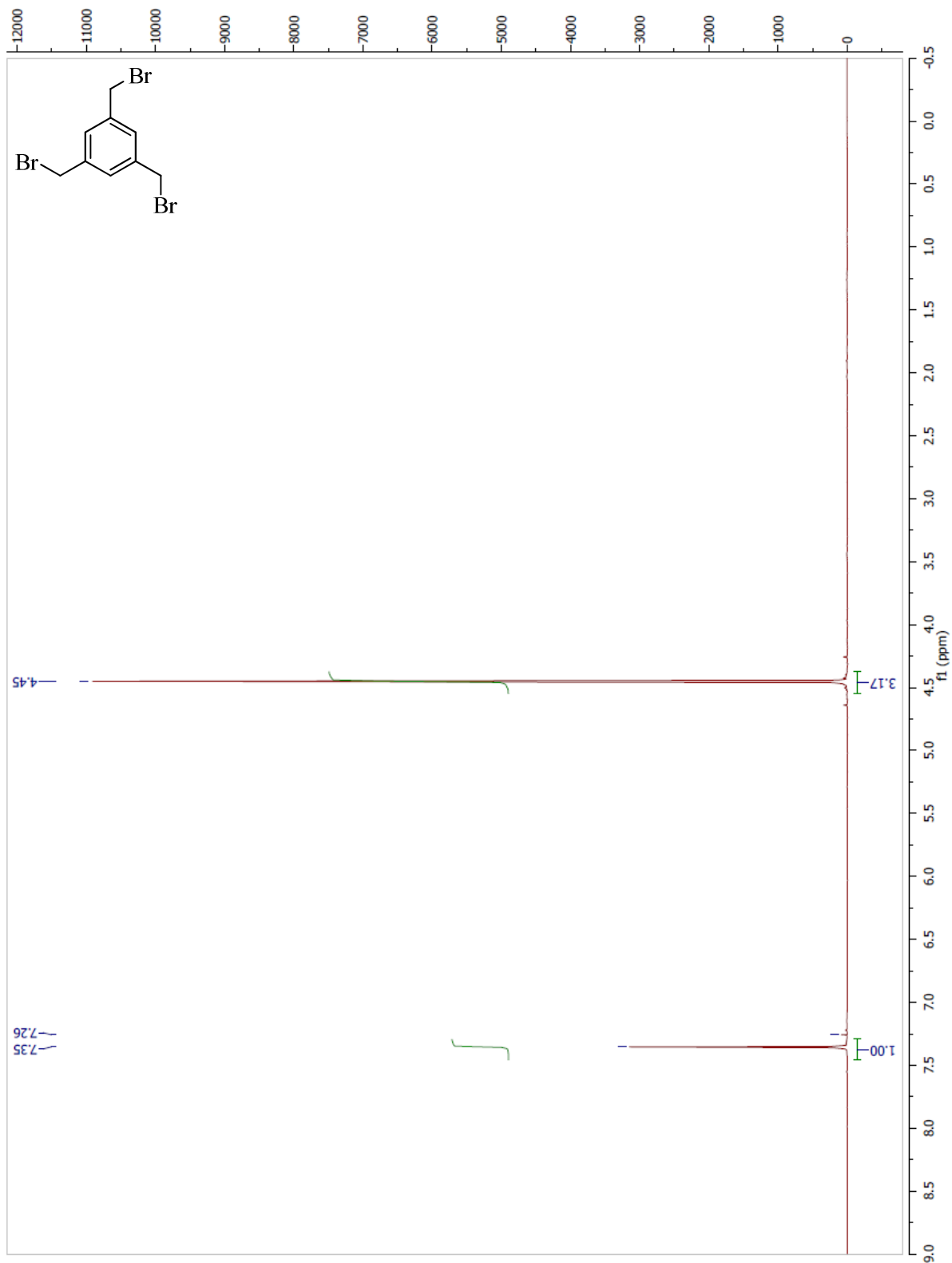
1,3,5-Tribromo-mesitylene (85)



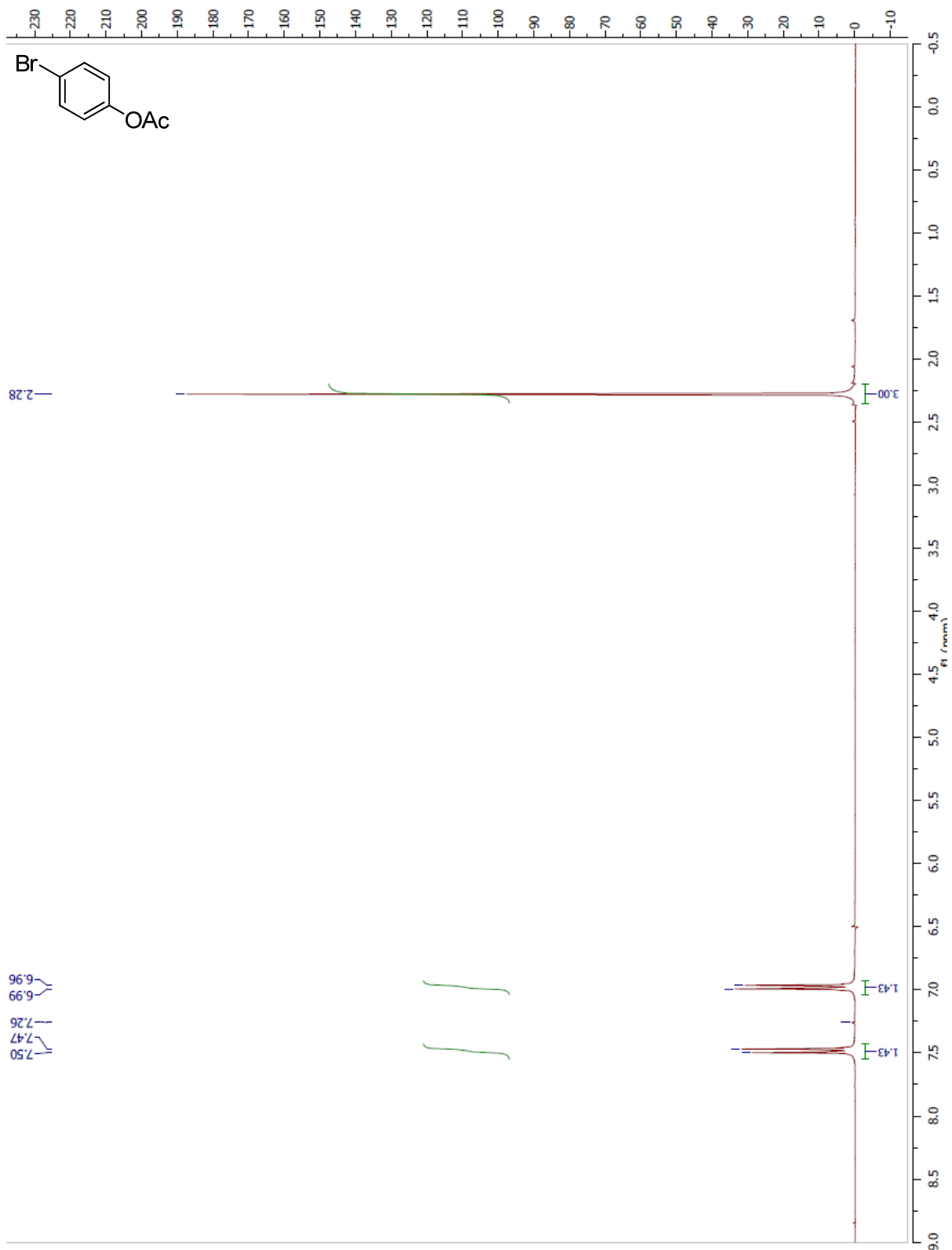
1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromométhyl)benzène (80)



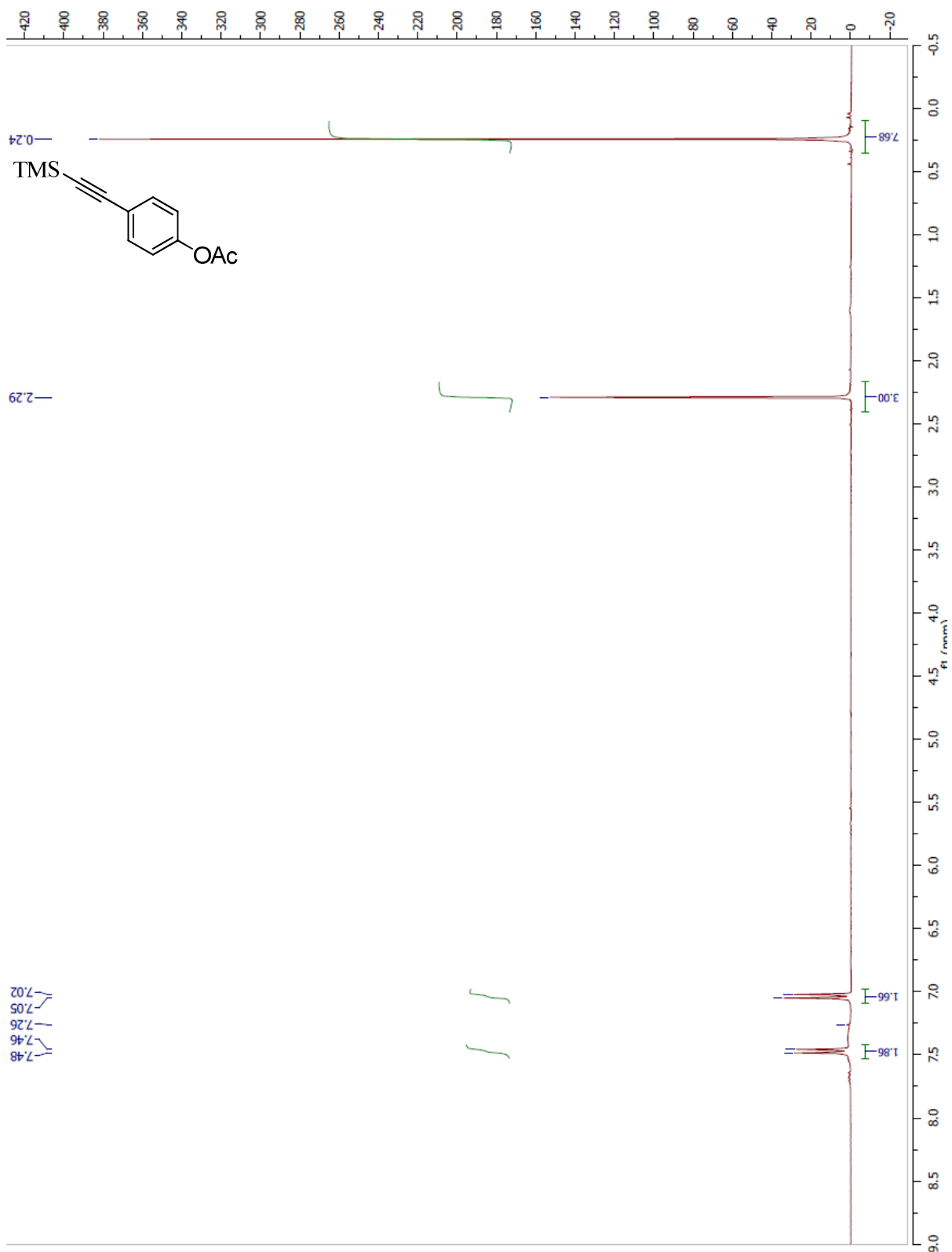
1,3,5-Tris(bromomethyl)benzene (90)



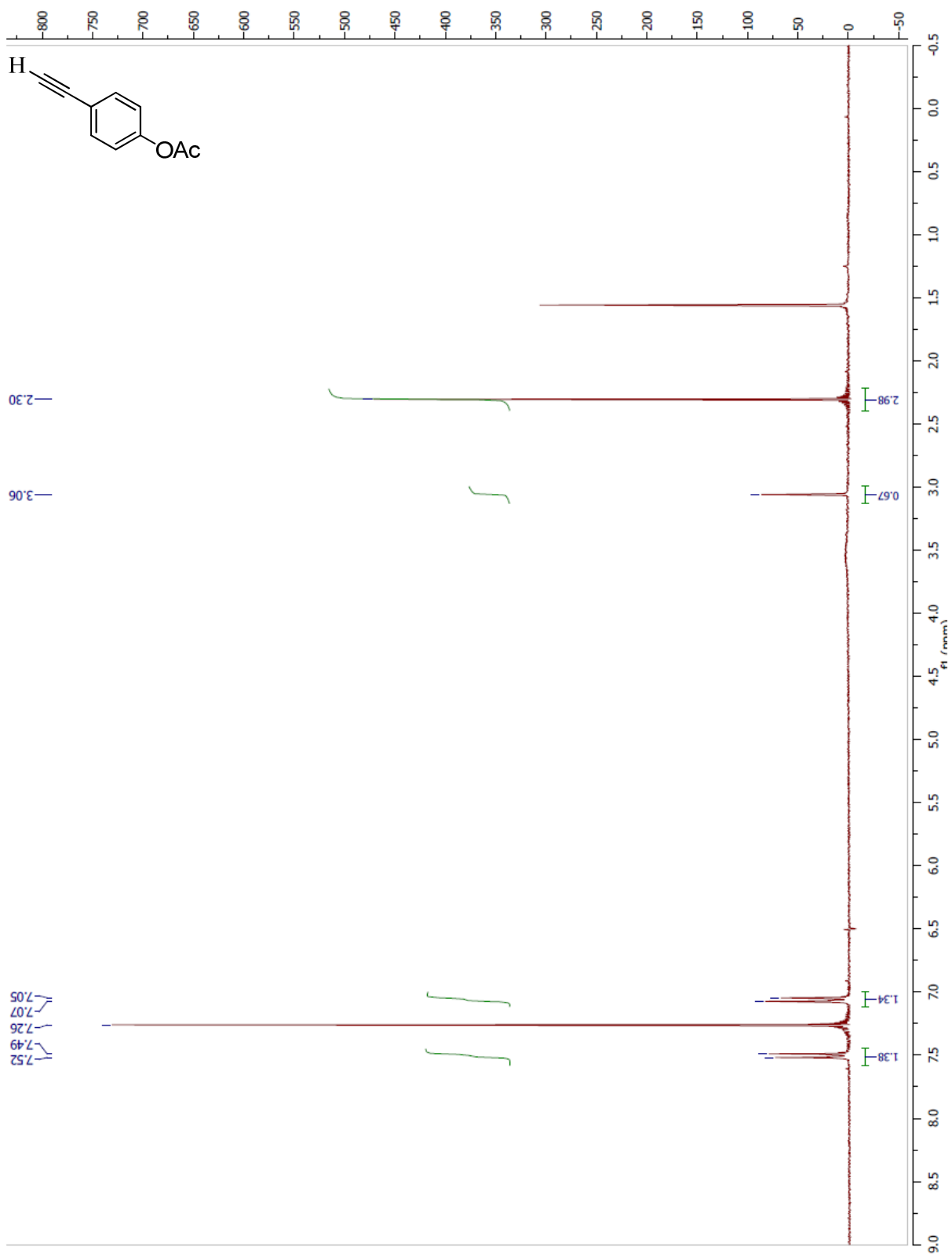
4-Bromophenyl acetate (112)



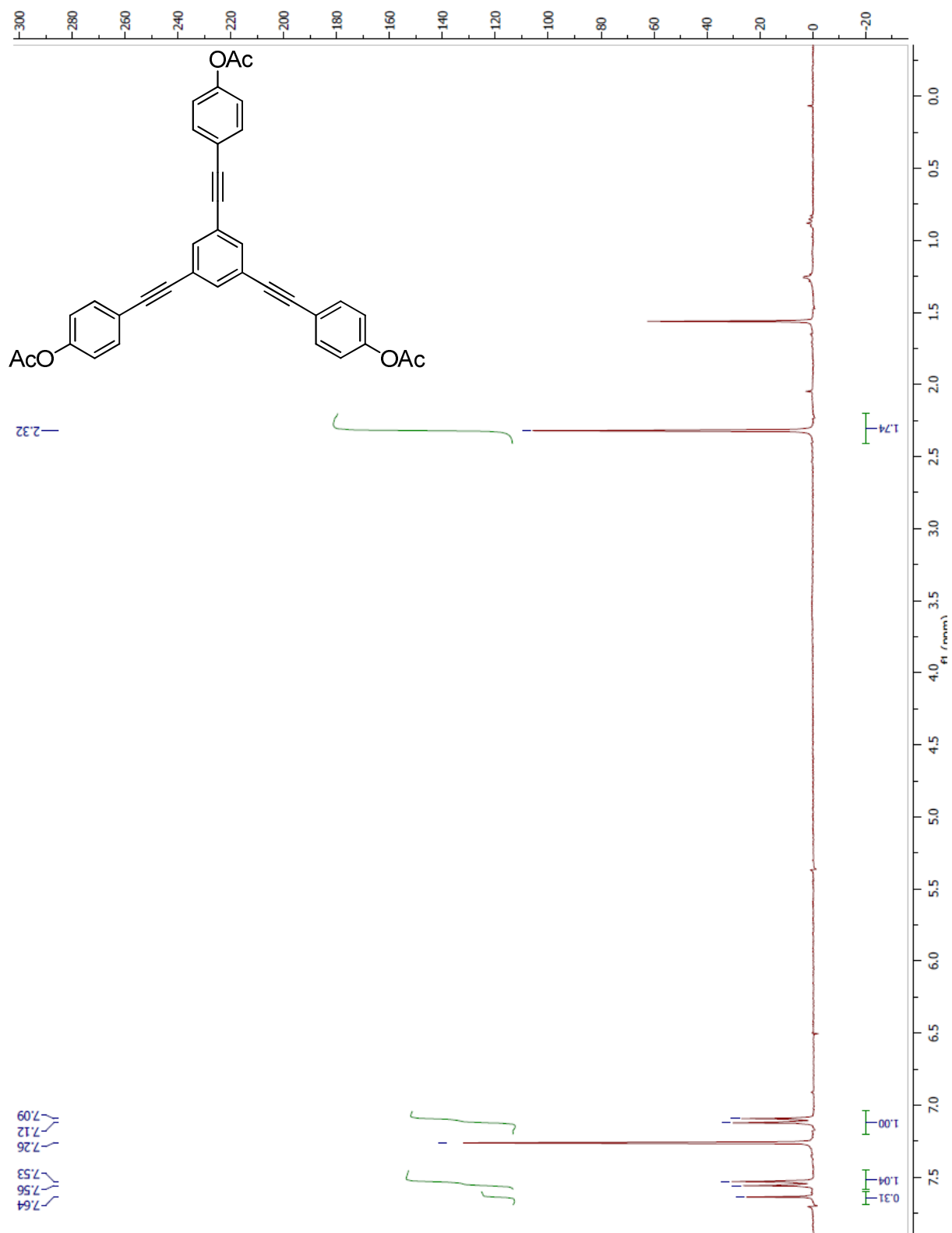
4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl acetate (113)



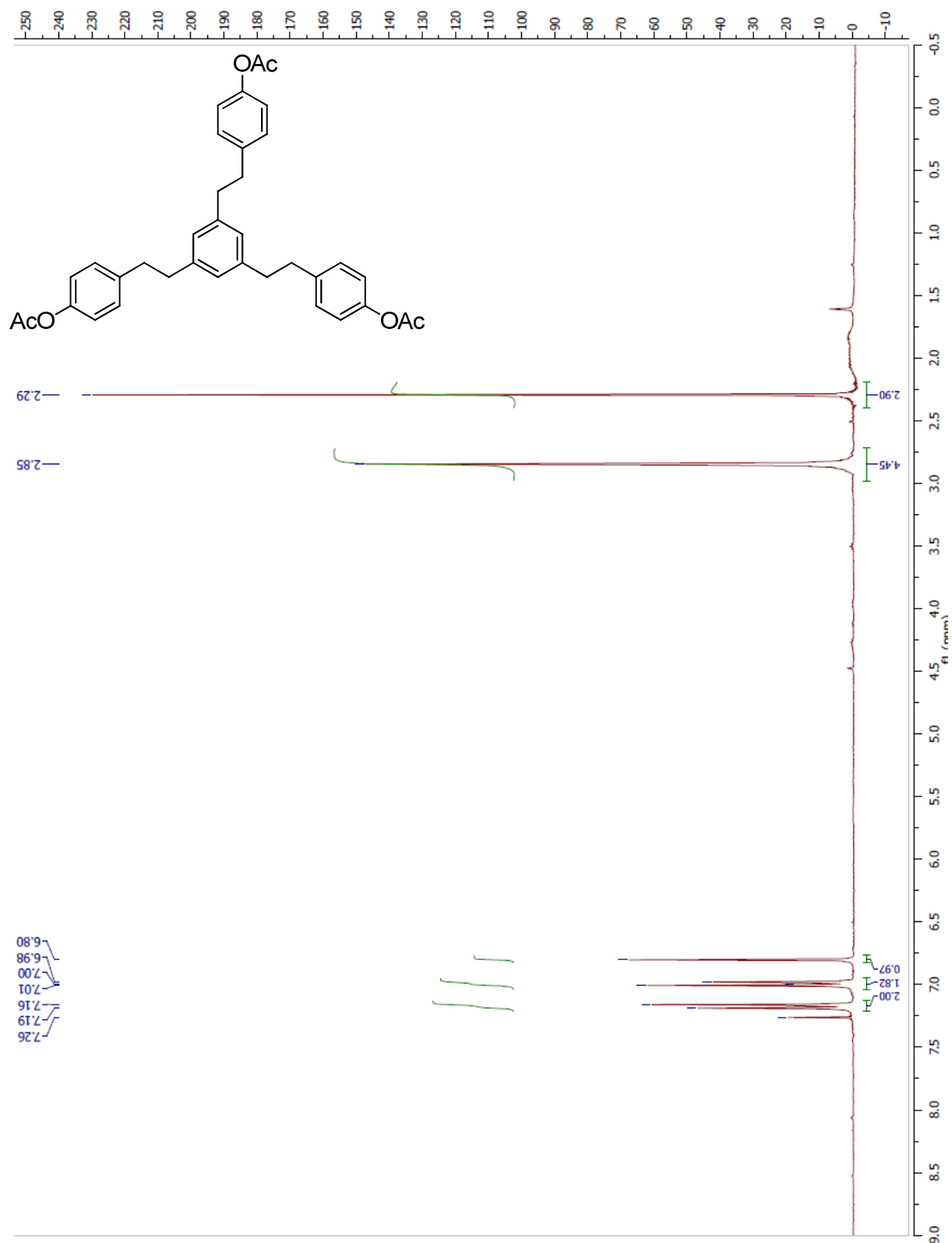
4-Ethynylphenyl acetate (114)



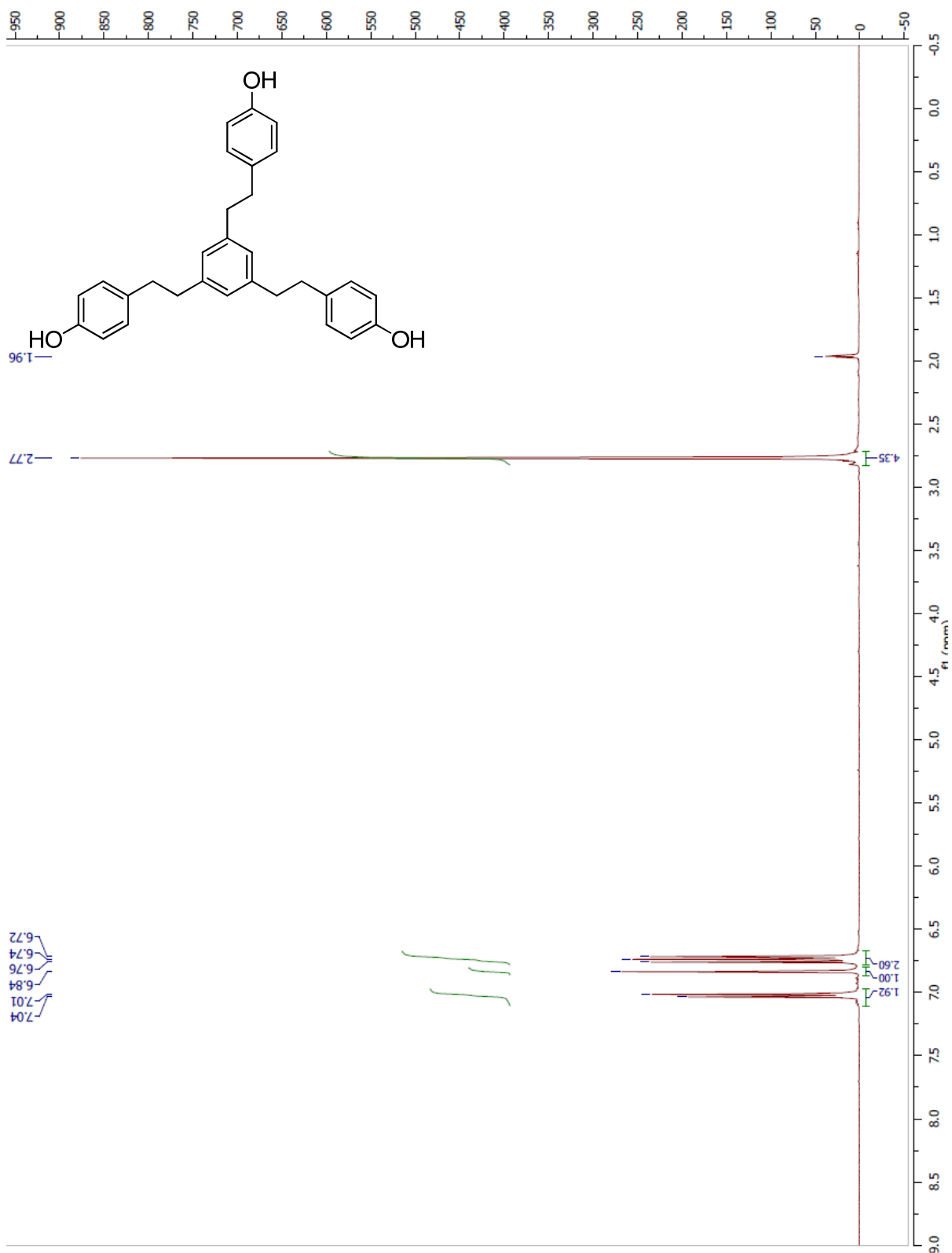
Tripod-(5OAc)Ph (115)



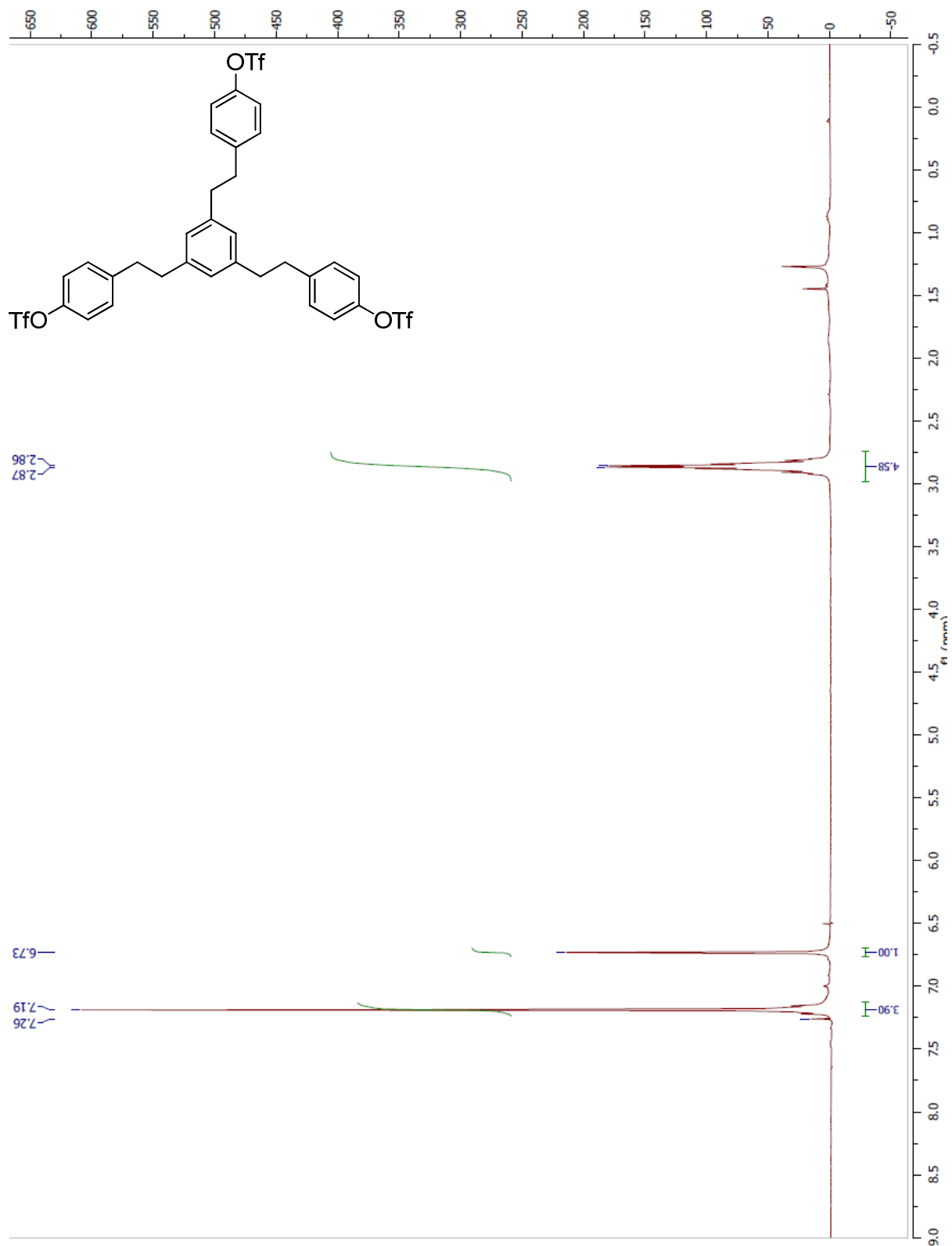
HC-(5OAc)Ph (116)



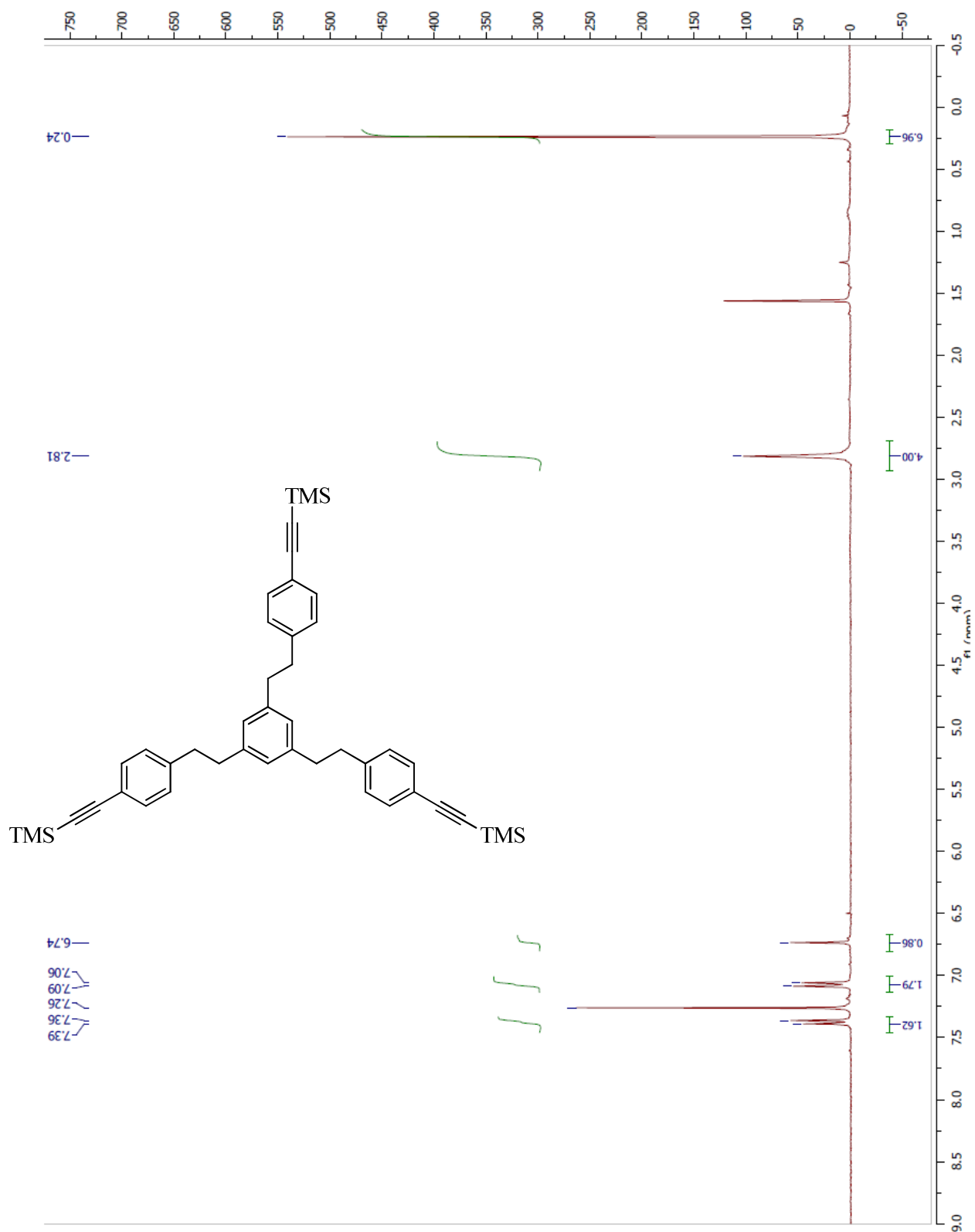
HC-(5OH)Ph (117)



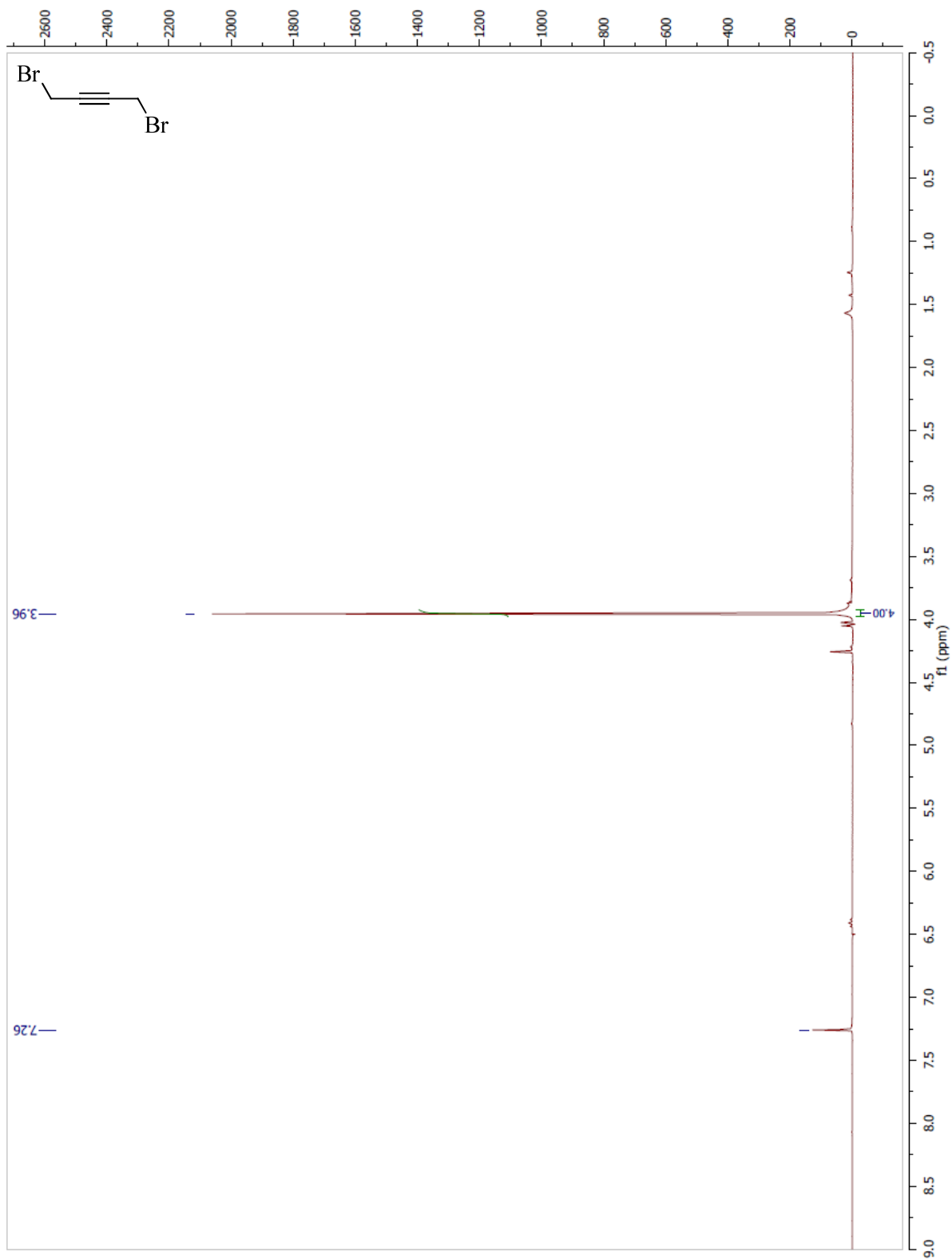
HC-(5OTf)Ph (118)



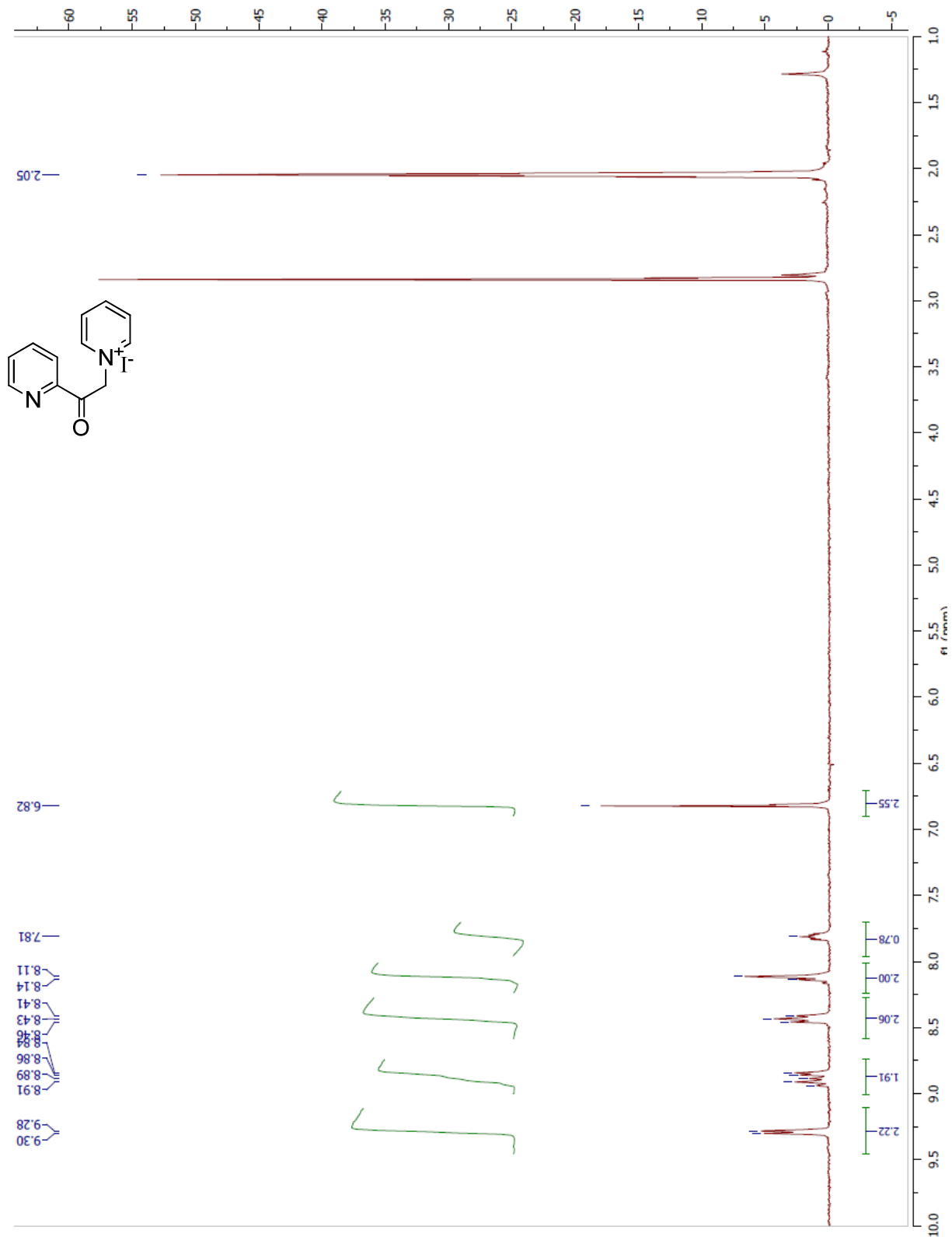
HC-(5(TMS)ethynyl)Ph (119)



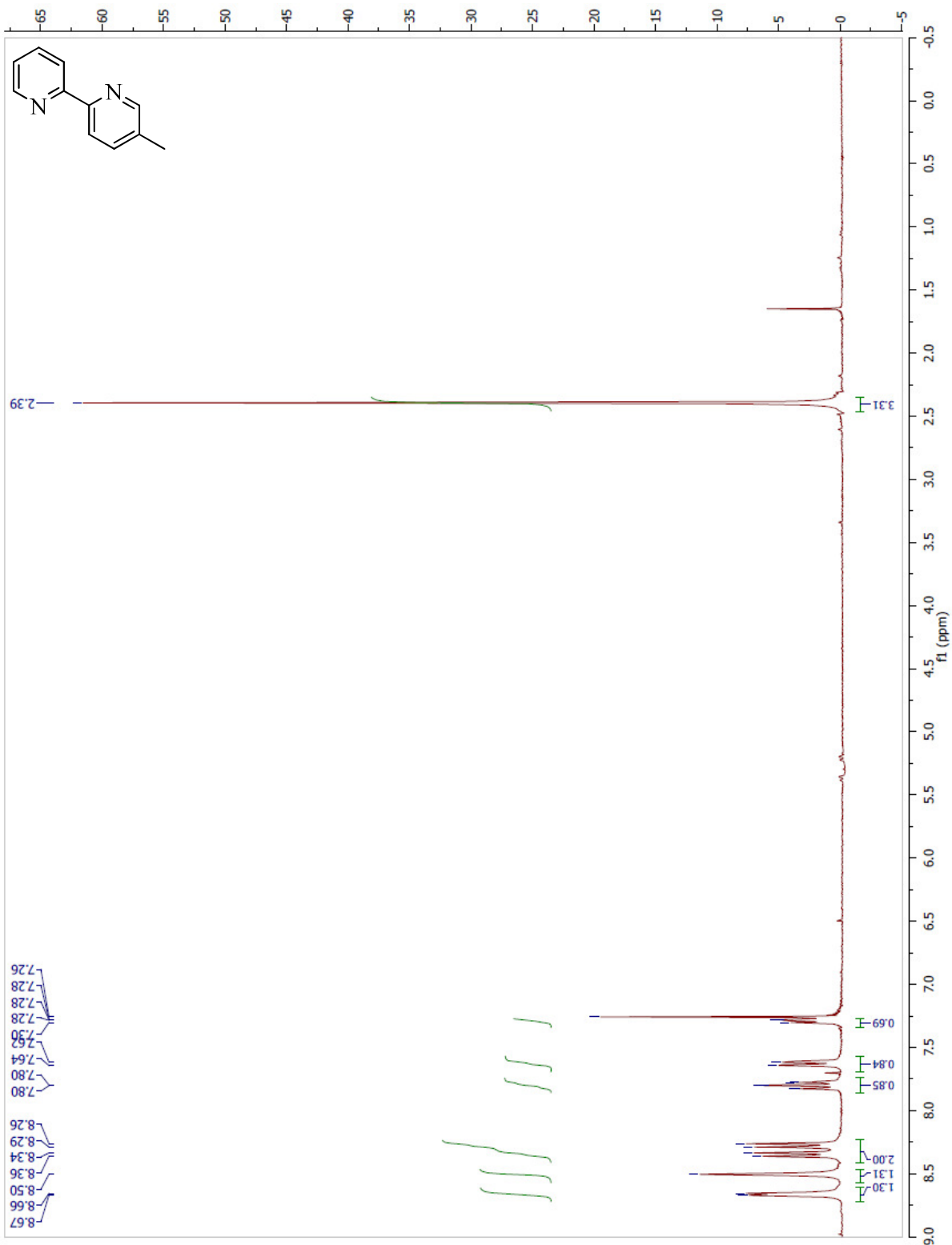
1,4-Dibromobut-2-yne (131)



1-(2-Oxo-2-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridinium iodide (133)

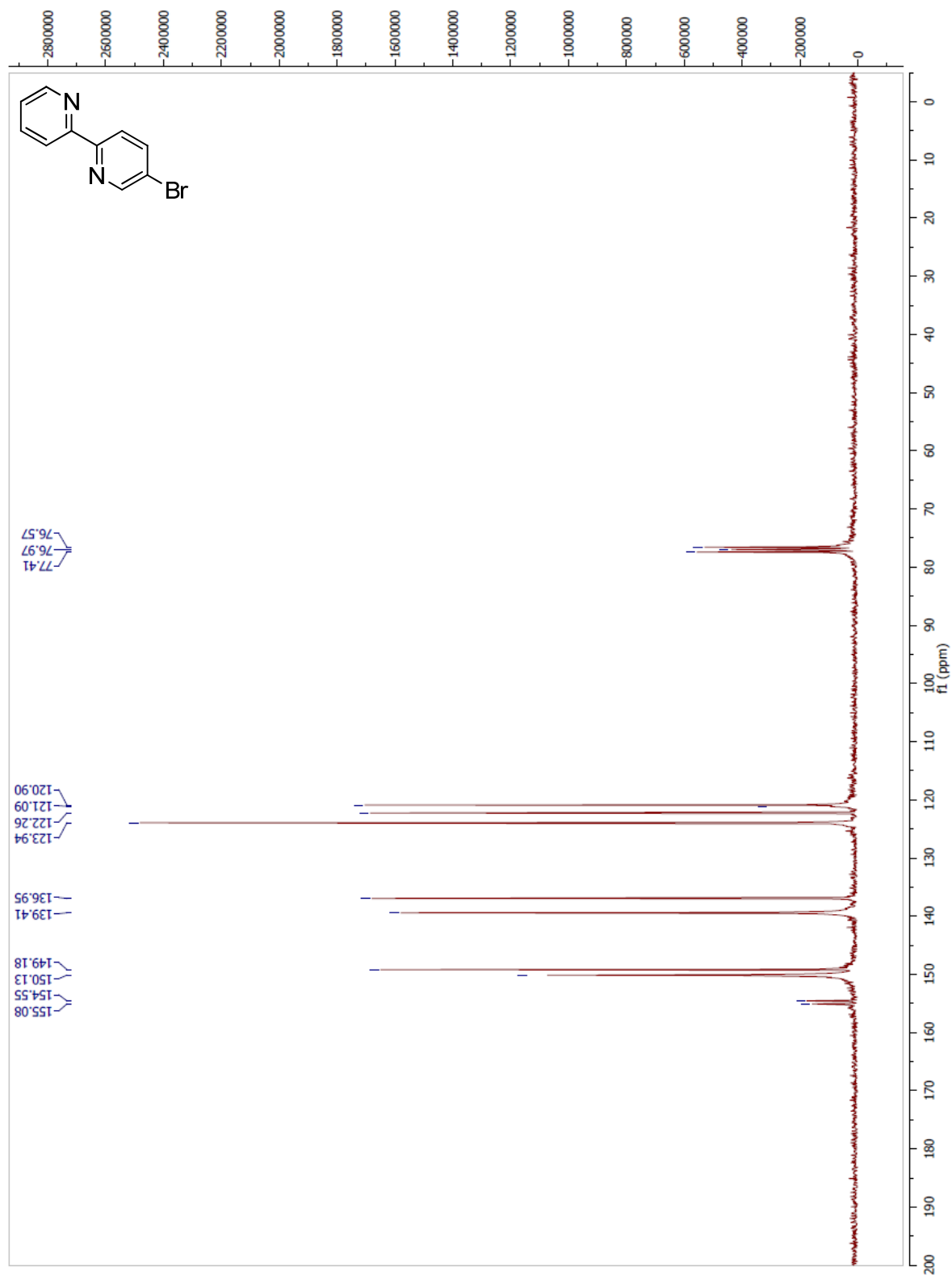


5-Methyl-2,2'-bipyridine (37)

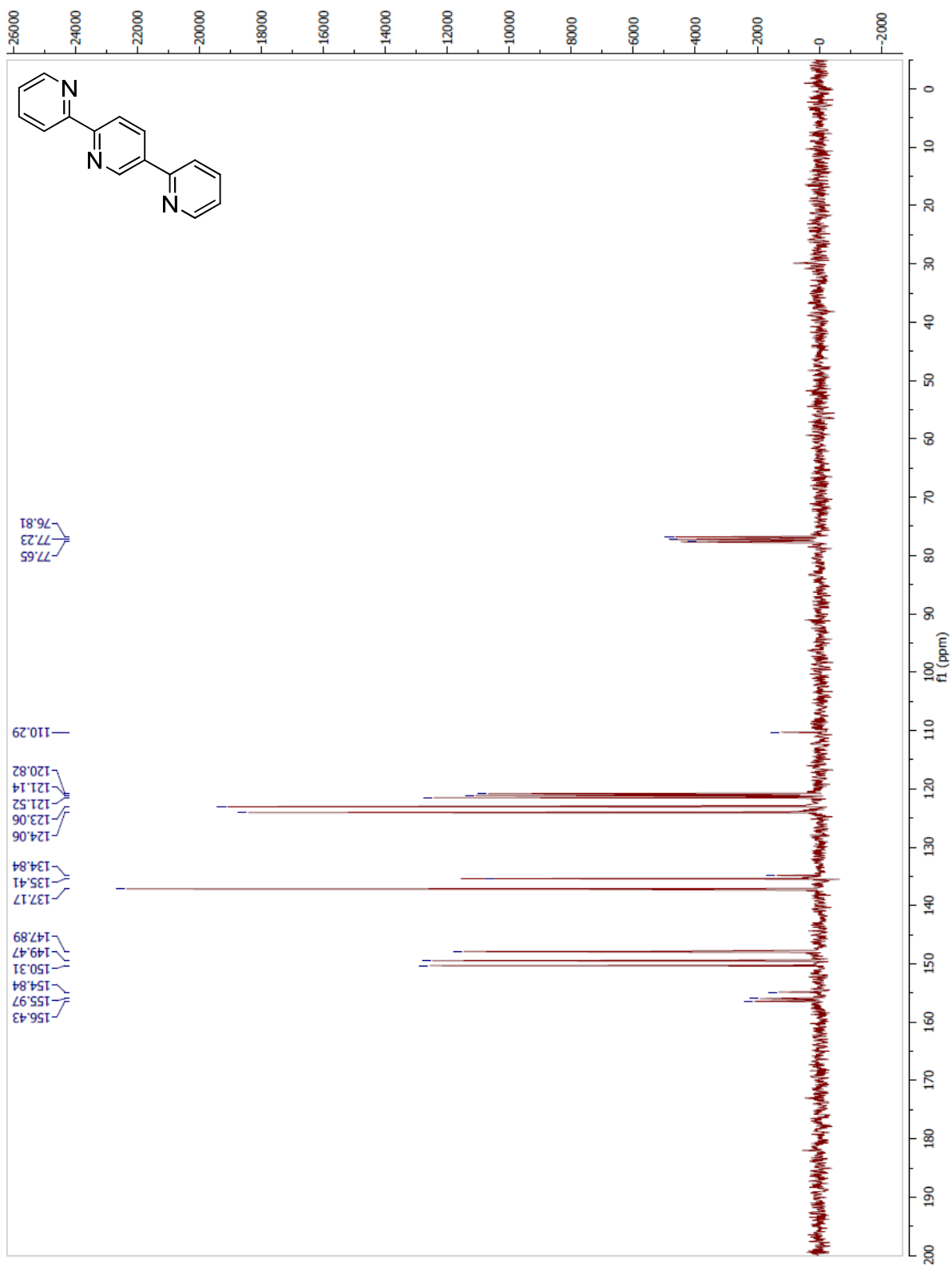


ANNEXE 5 : SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES CARBONES

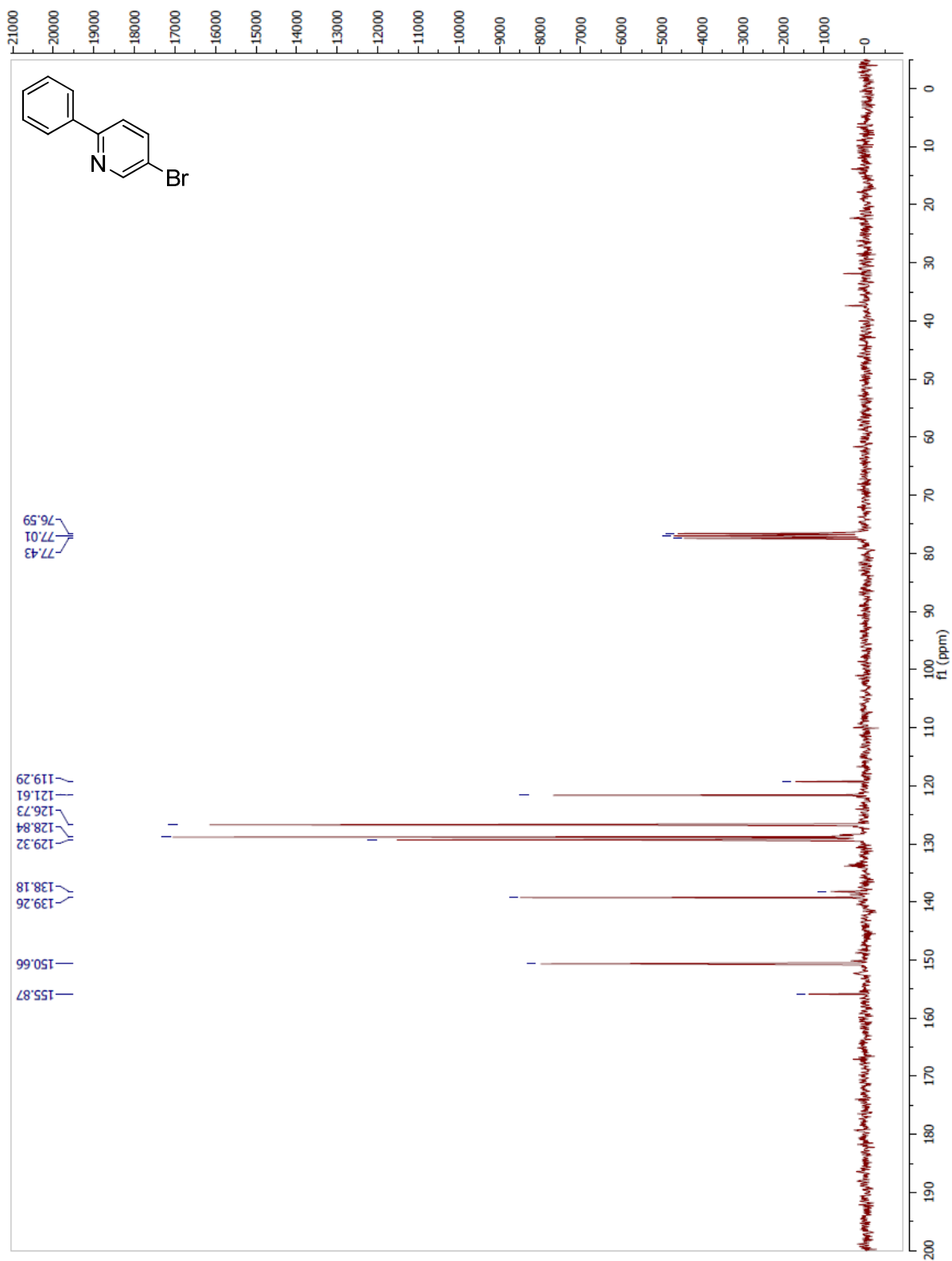
2-(5-Bromopyridin-2-yl)pyridine (49)



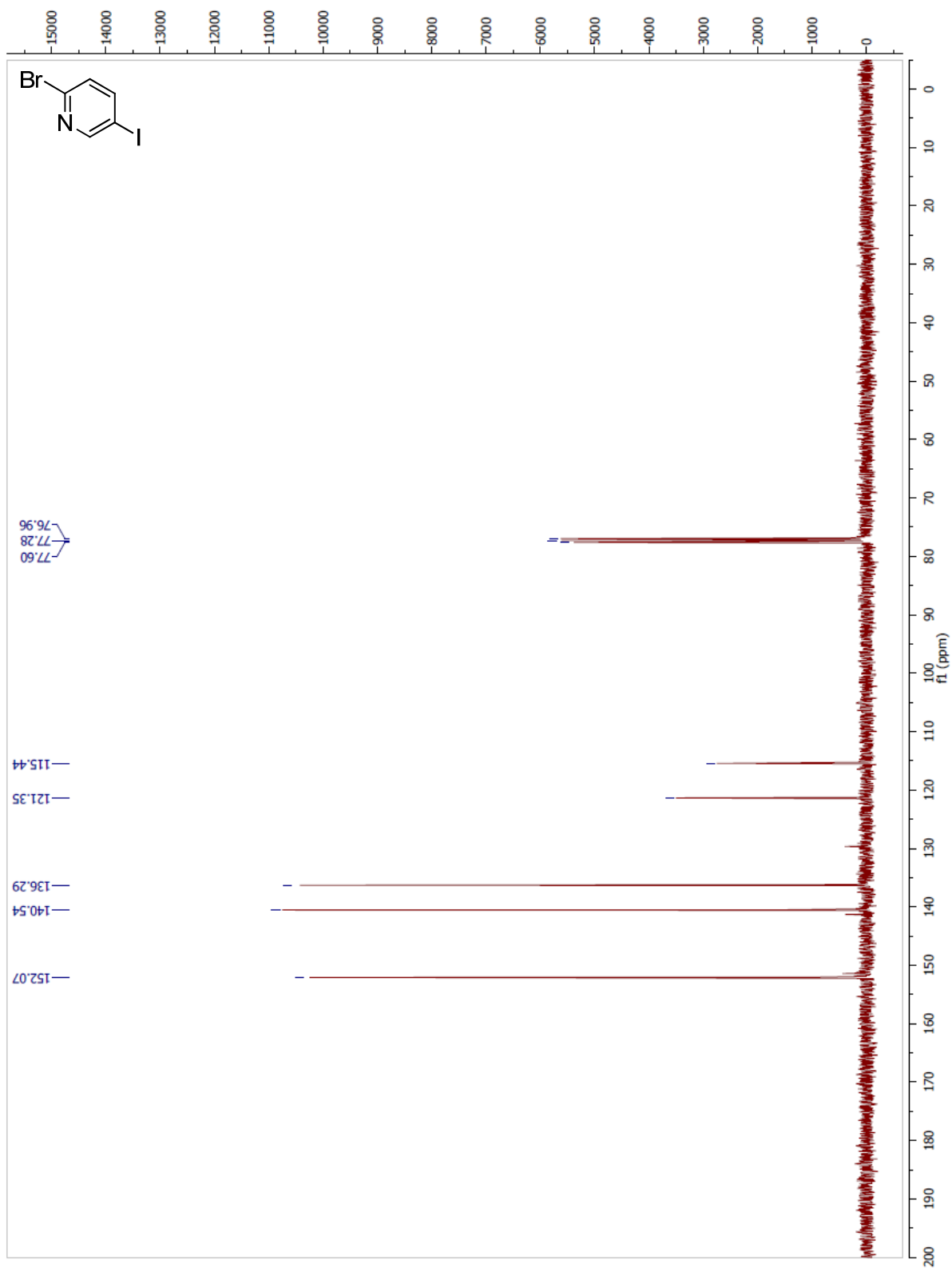
2-(5-Pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridine (56)



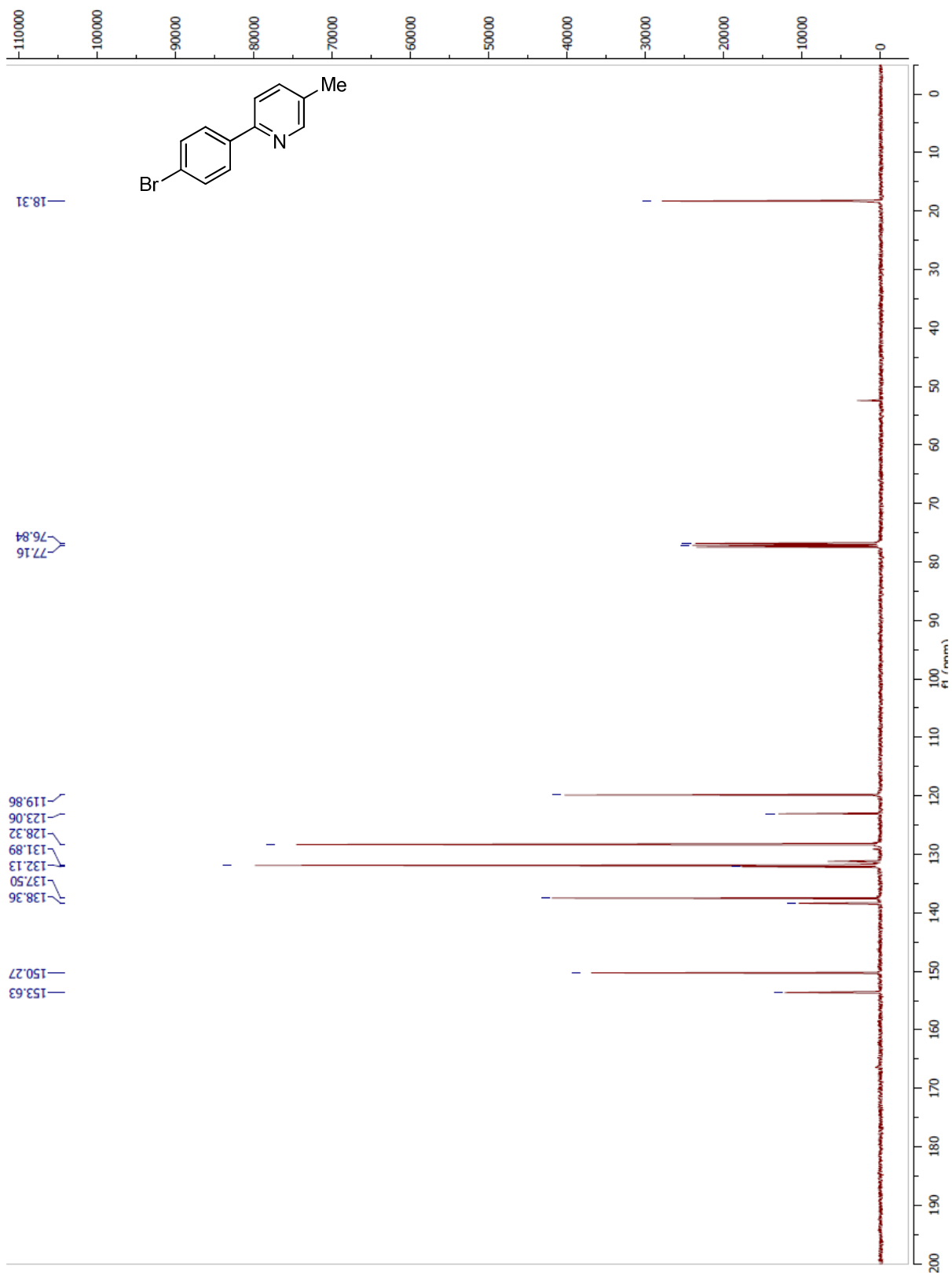
5-Bromo-2-phenylpyridine (53)



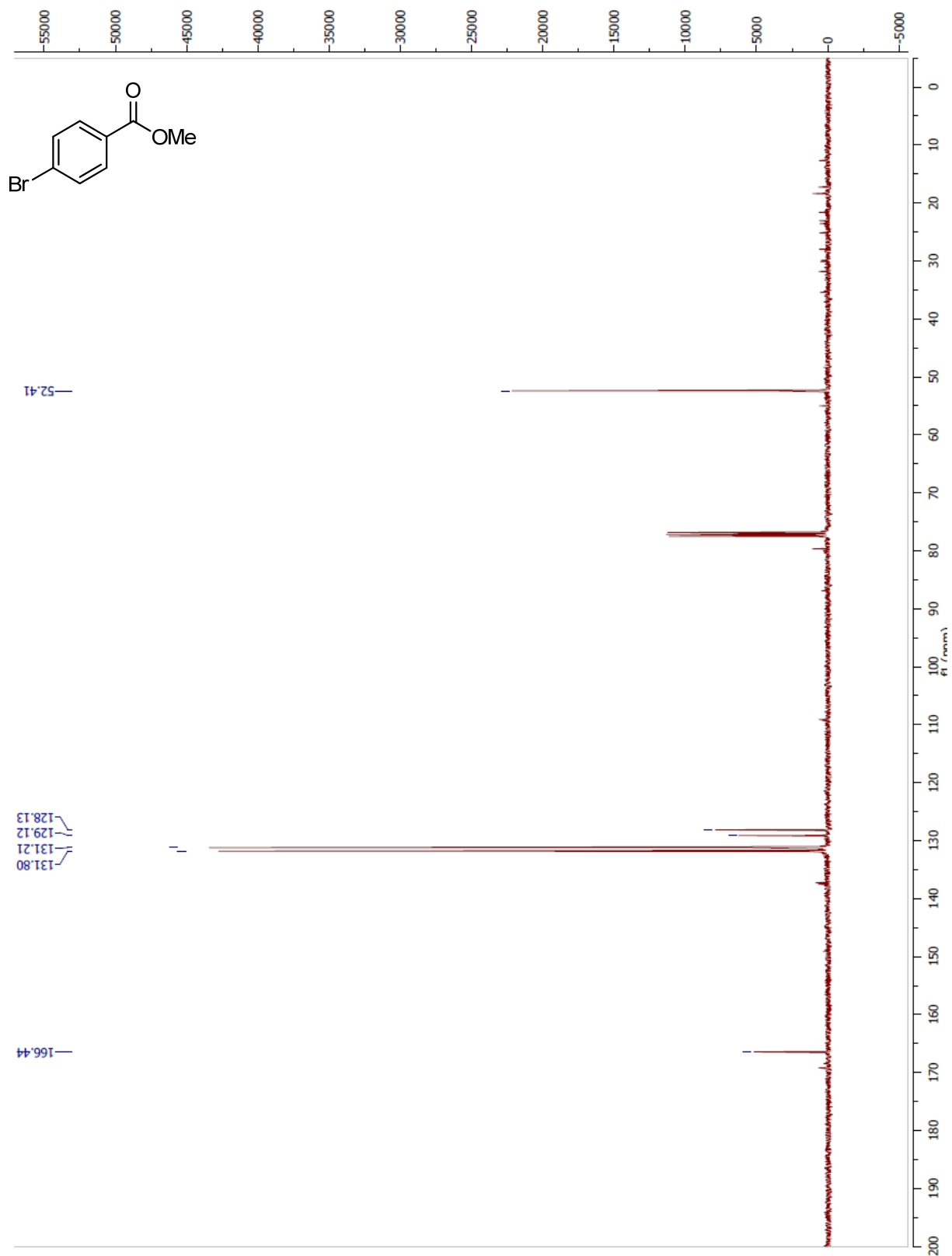
5-Bromo-2-iodopyridine (57)



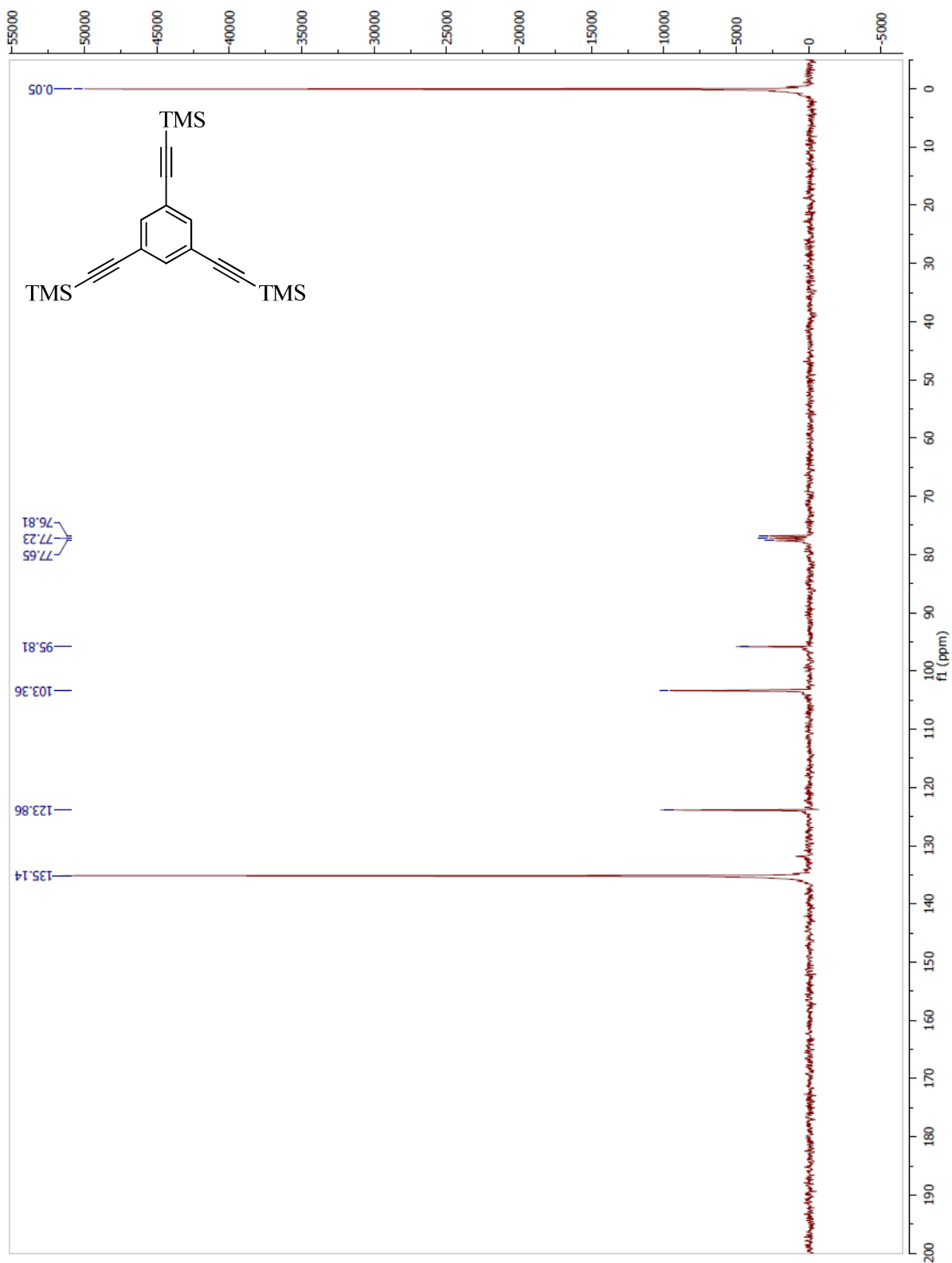
2-(4-Bromophenyl)-5-methylpyridine (54)



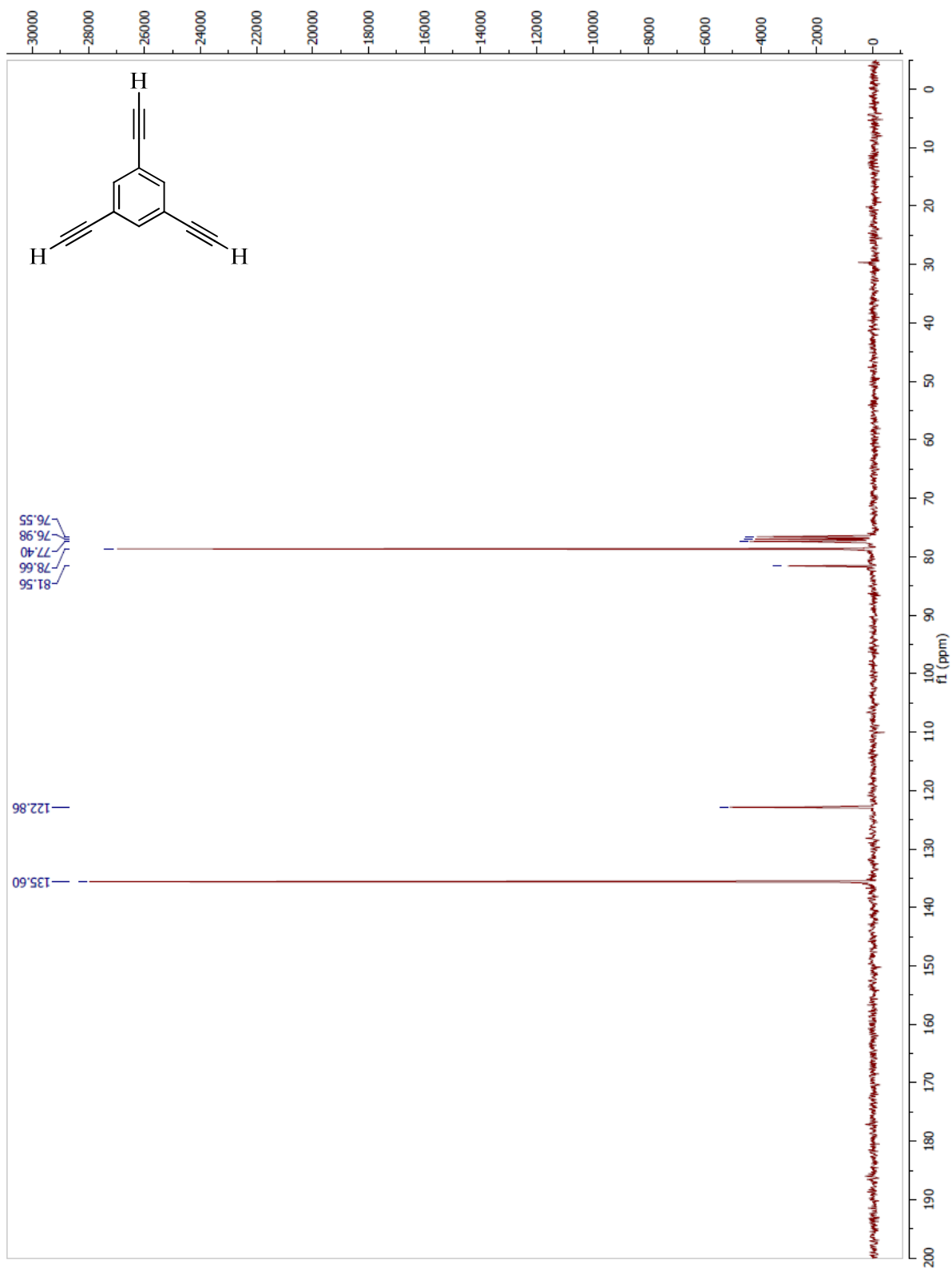
Methyl 4-bromobenzoate (61)



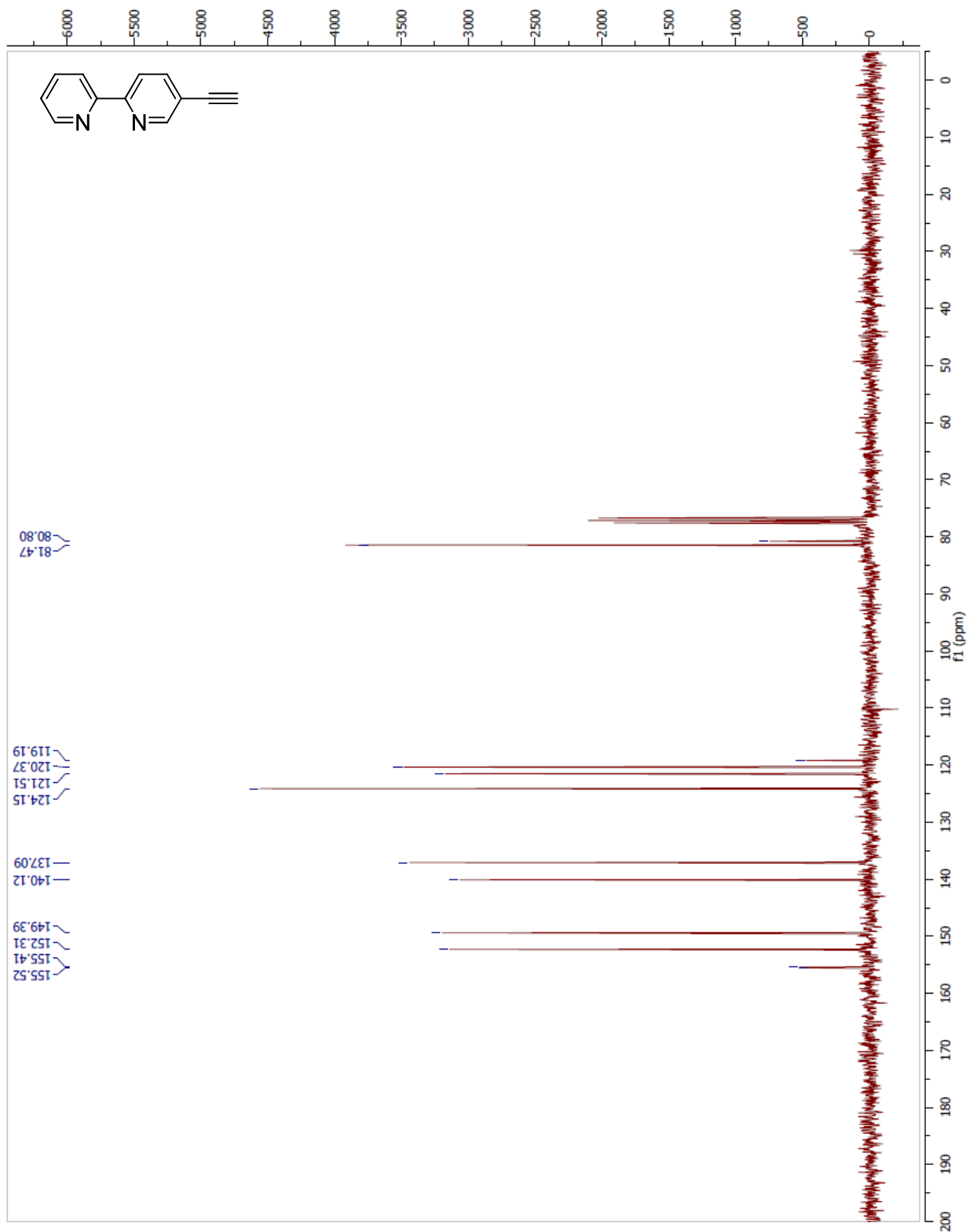
1,3,5-Tris(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzene (69)



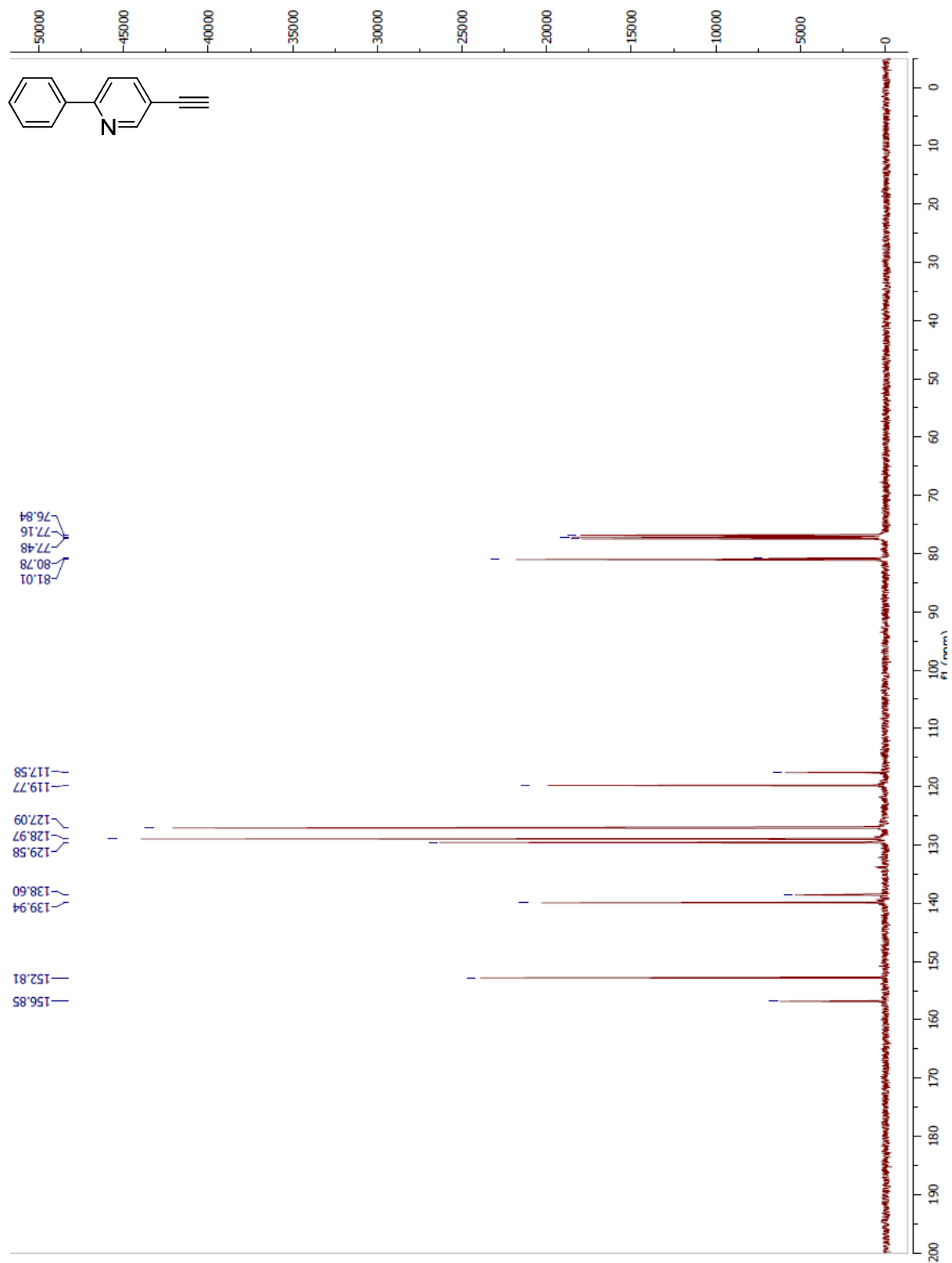
1,3,5-Triethynylbenzene (46)



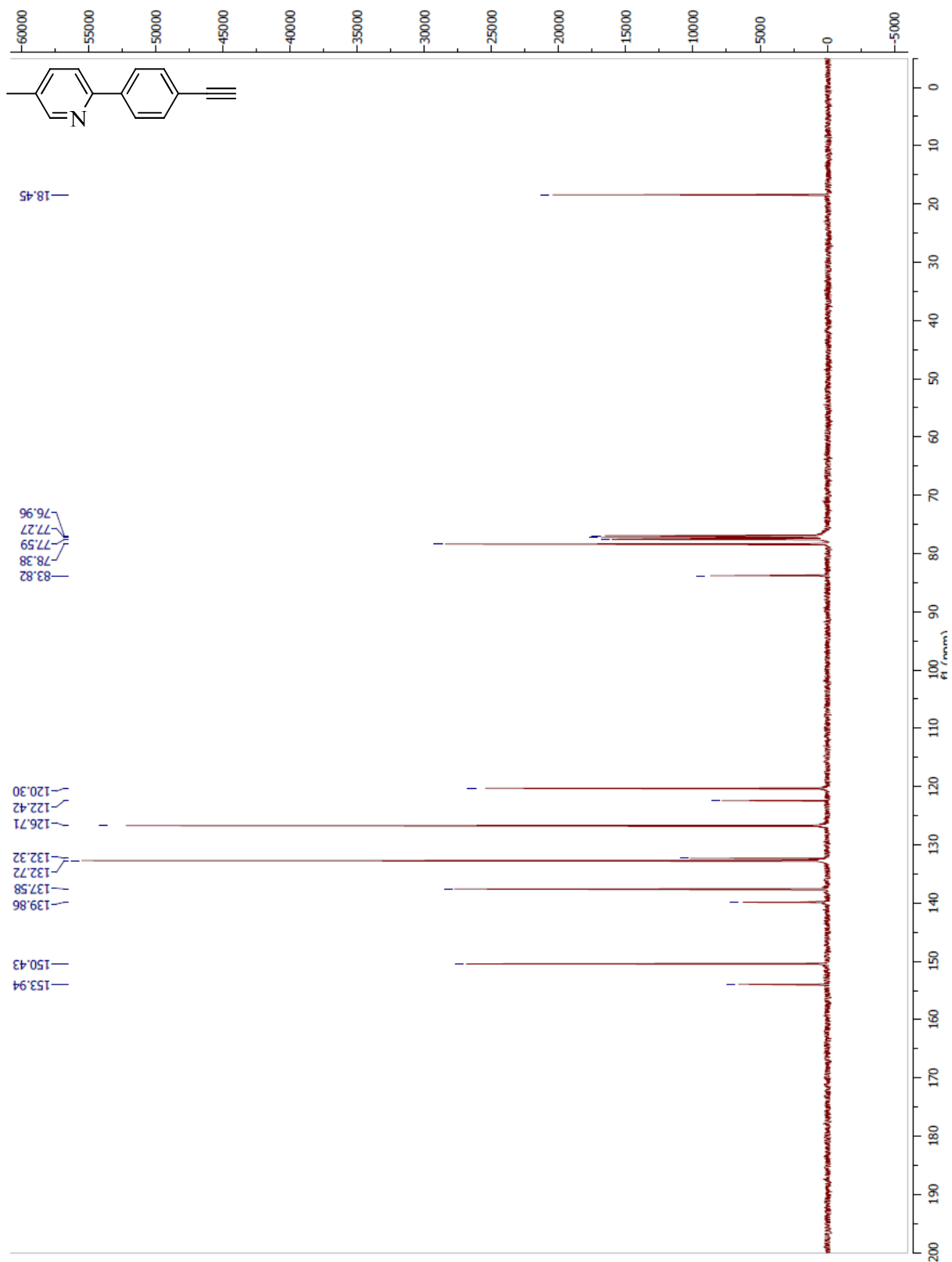
2-(5-(2-Ethynyl)pyridin-2-yl)pyridine (71)



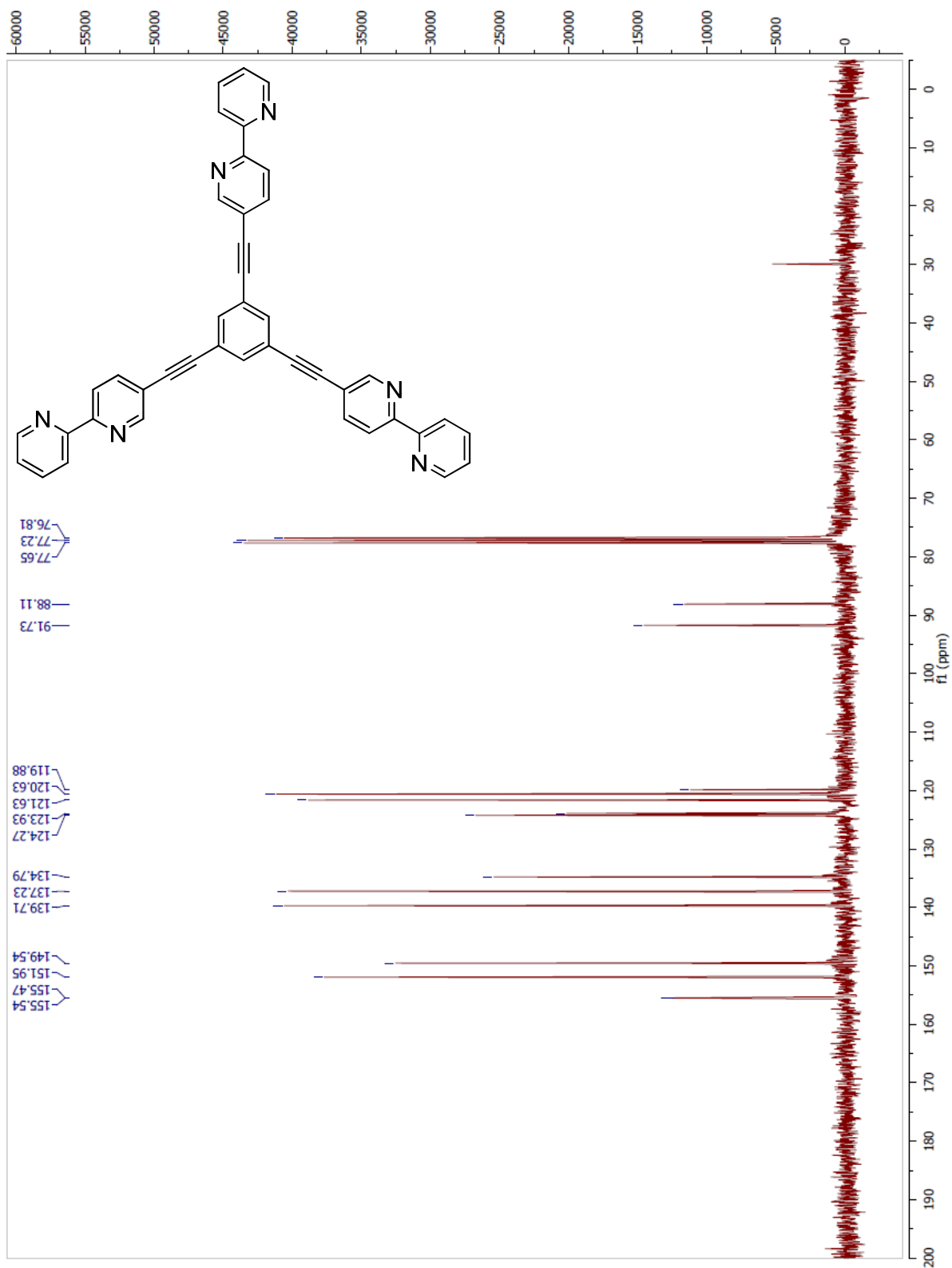
5-Ethynyl-2-phenylpyridine (73)



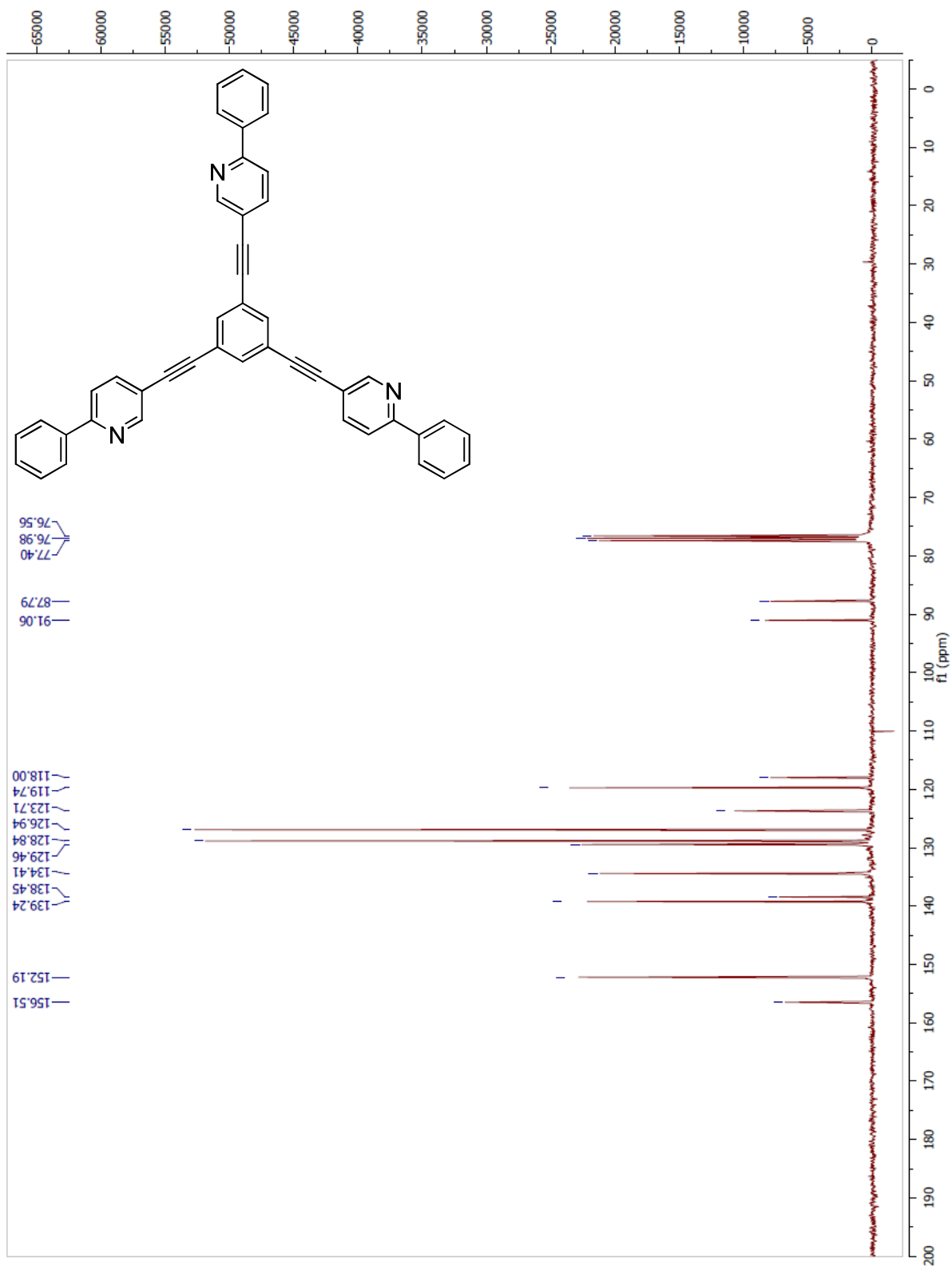
2-(4-Ethynylphenyl)-5-methylpyridine (75)



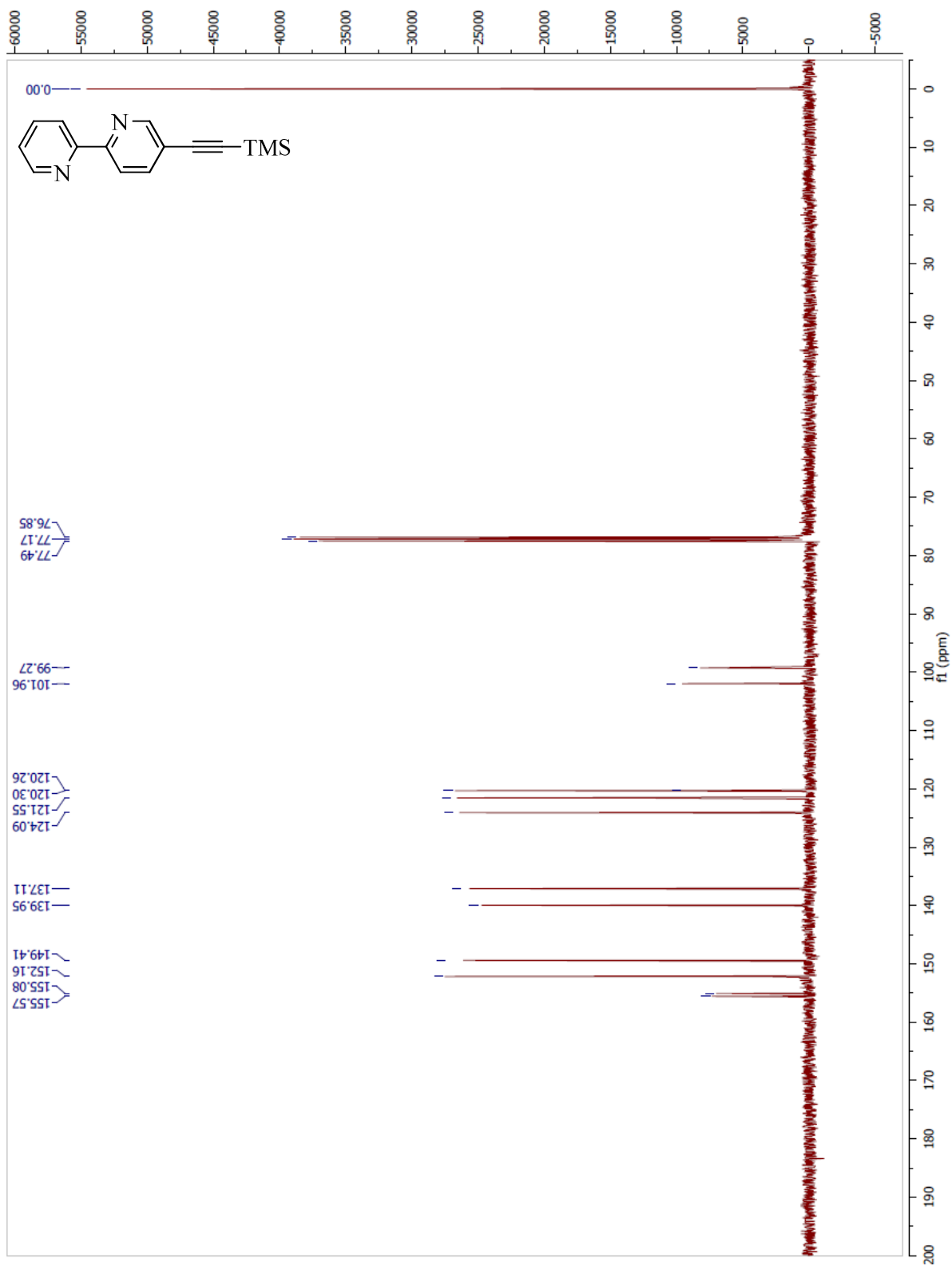
Tripod-BPy (13a)



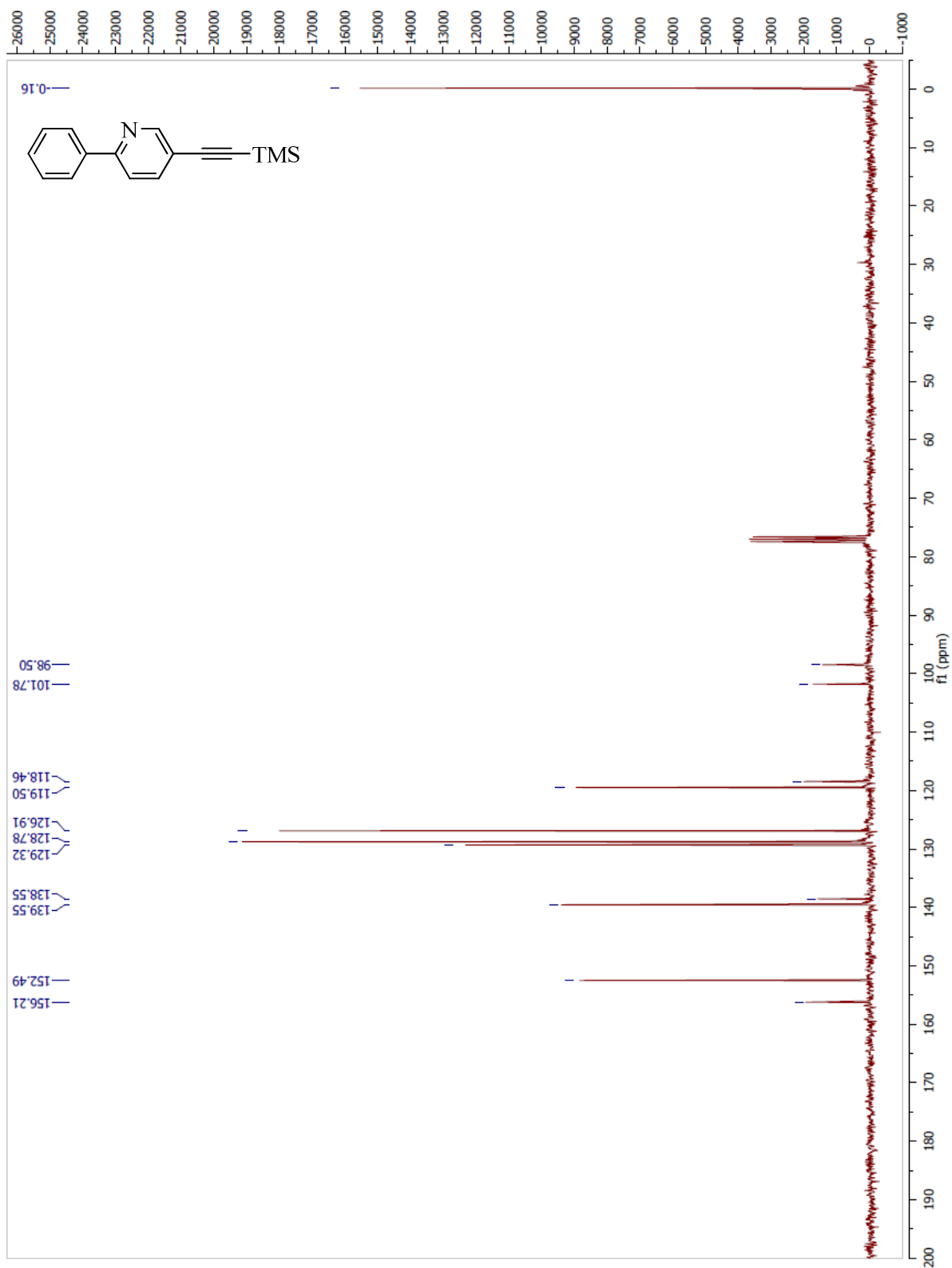
Tripod-PyPh (13b)



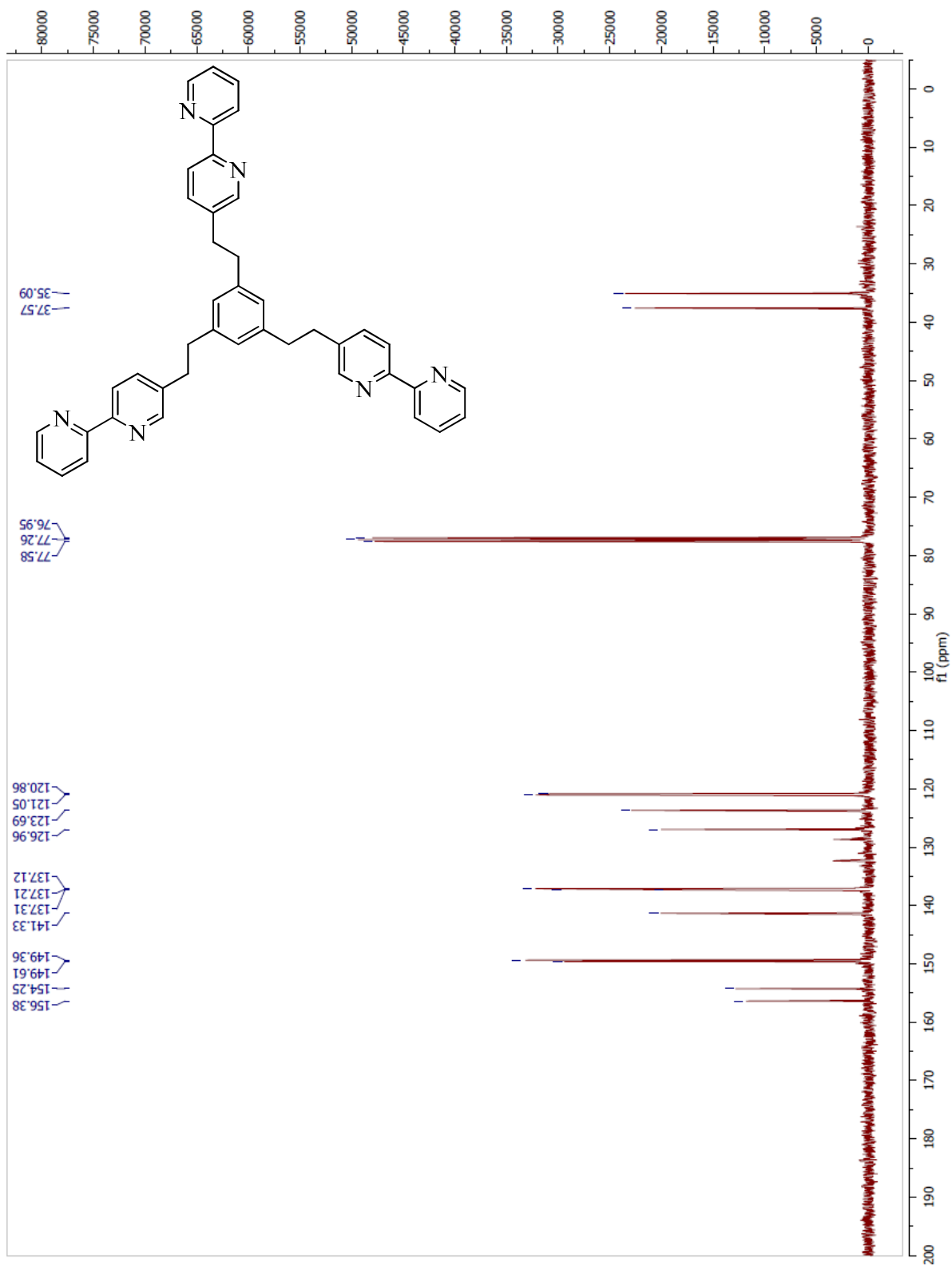
5-((Trimethylsilyl)ethynyl)-2,2'-bipyridine (70)



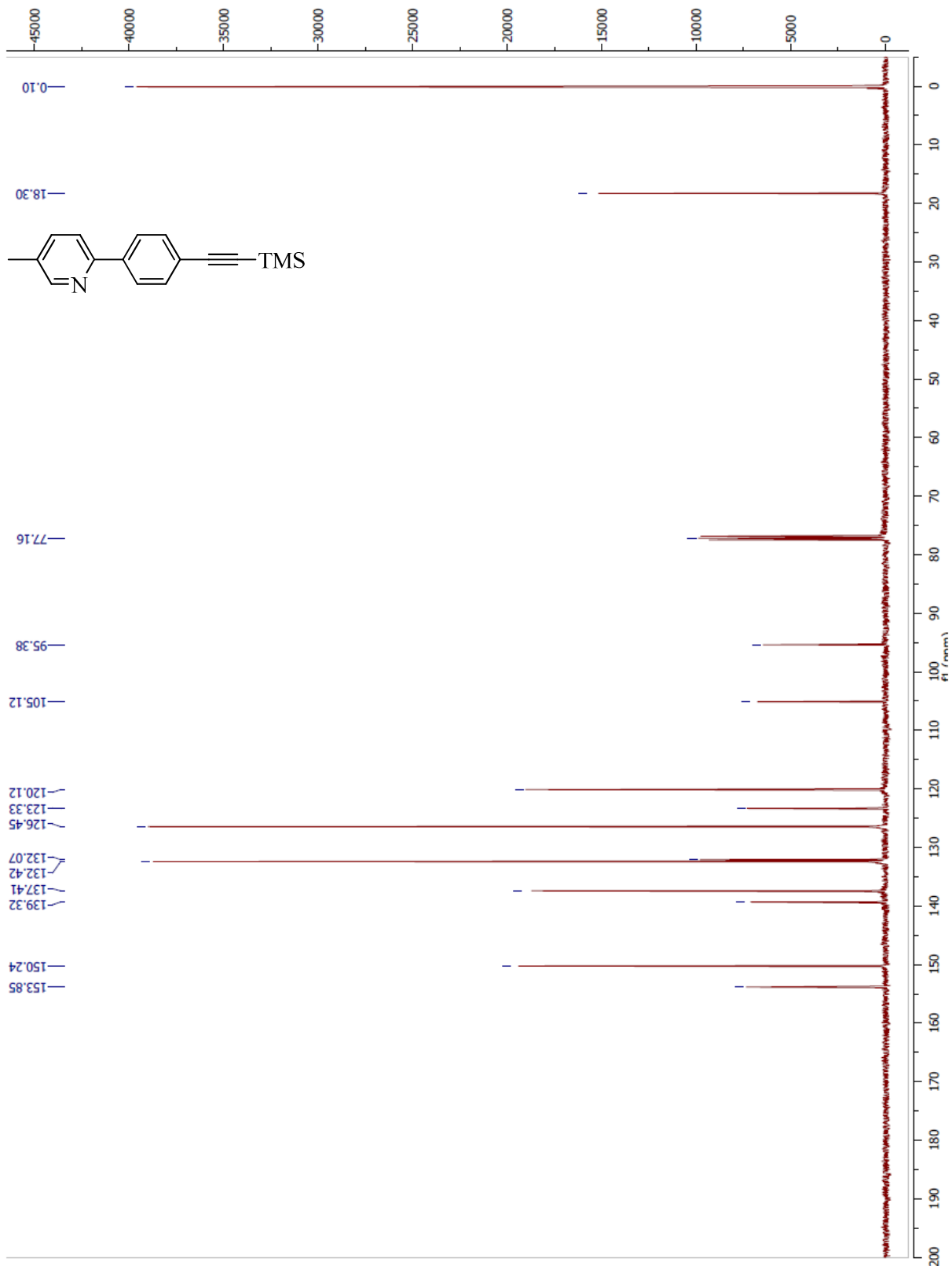
2-Phenyl-5-((trimethylsilyl)ethynyl)pyridine (72)



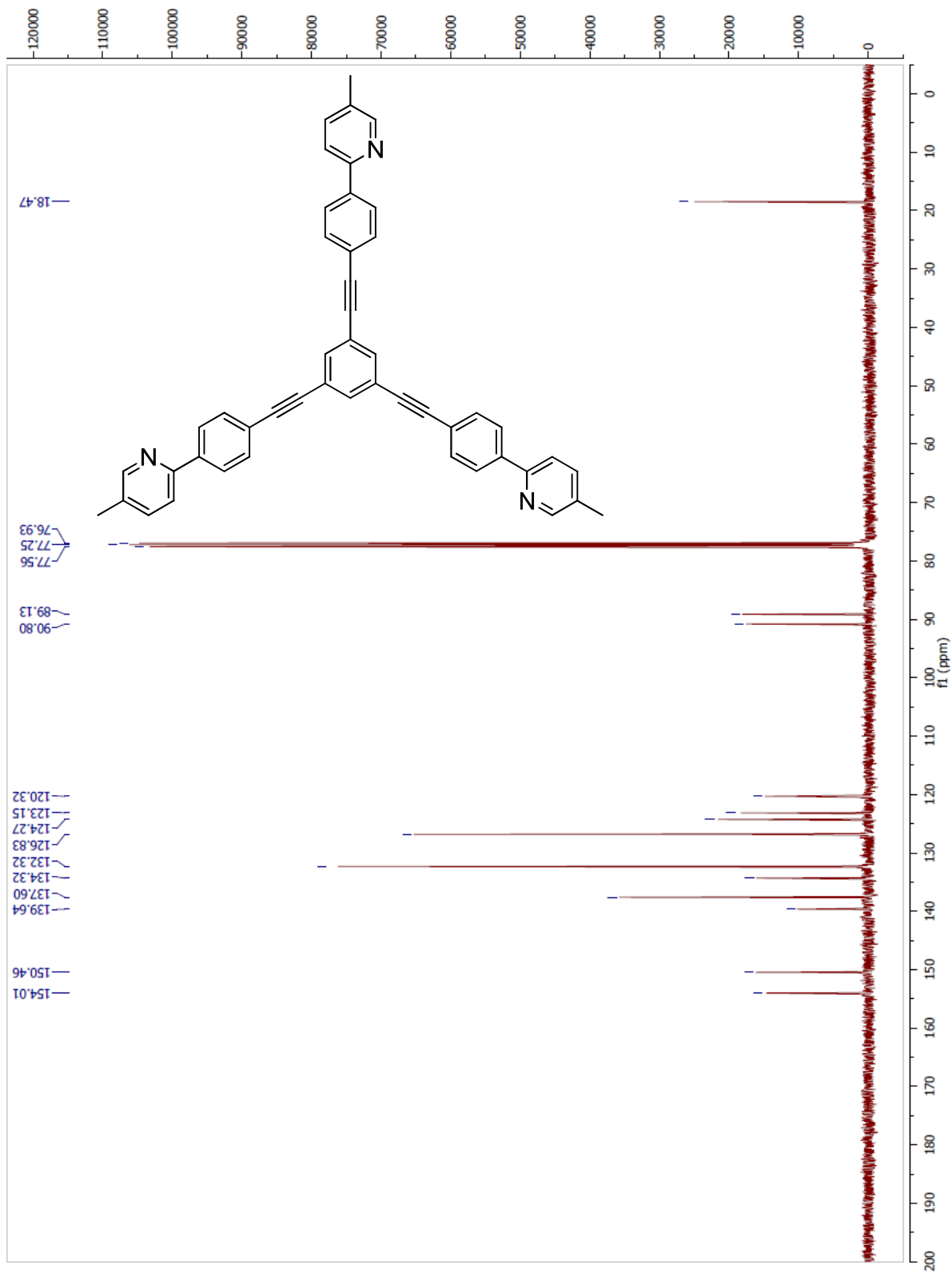
HC-BPy (14a)



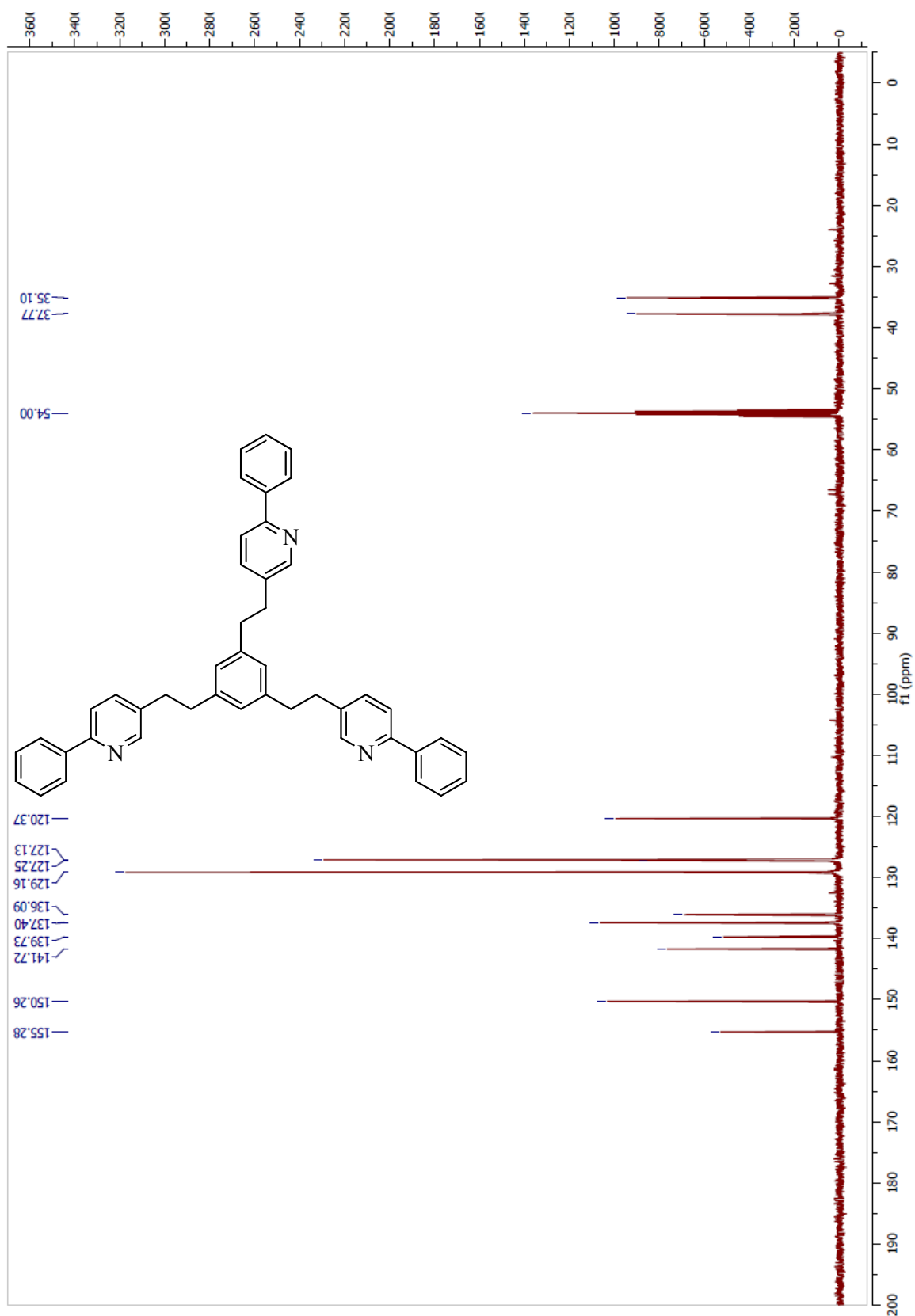
5-Methyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)pyridine (74)



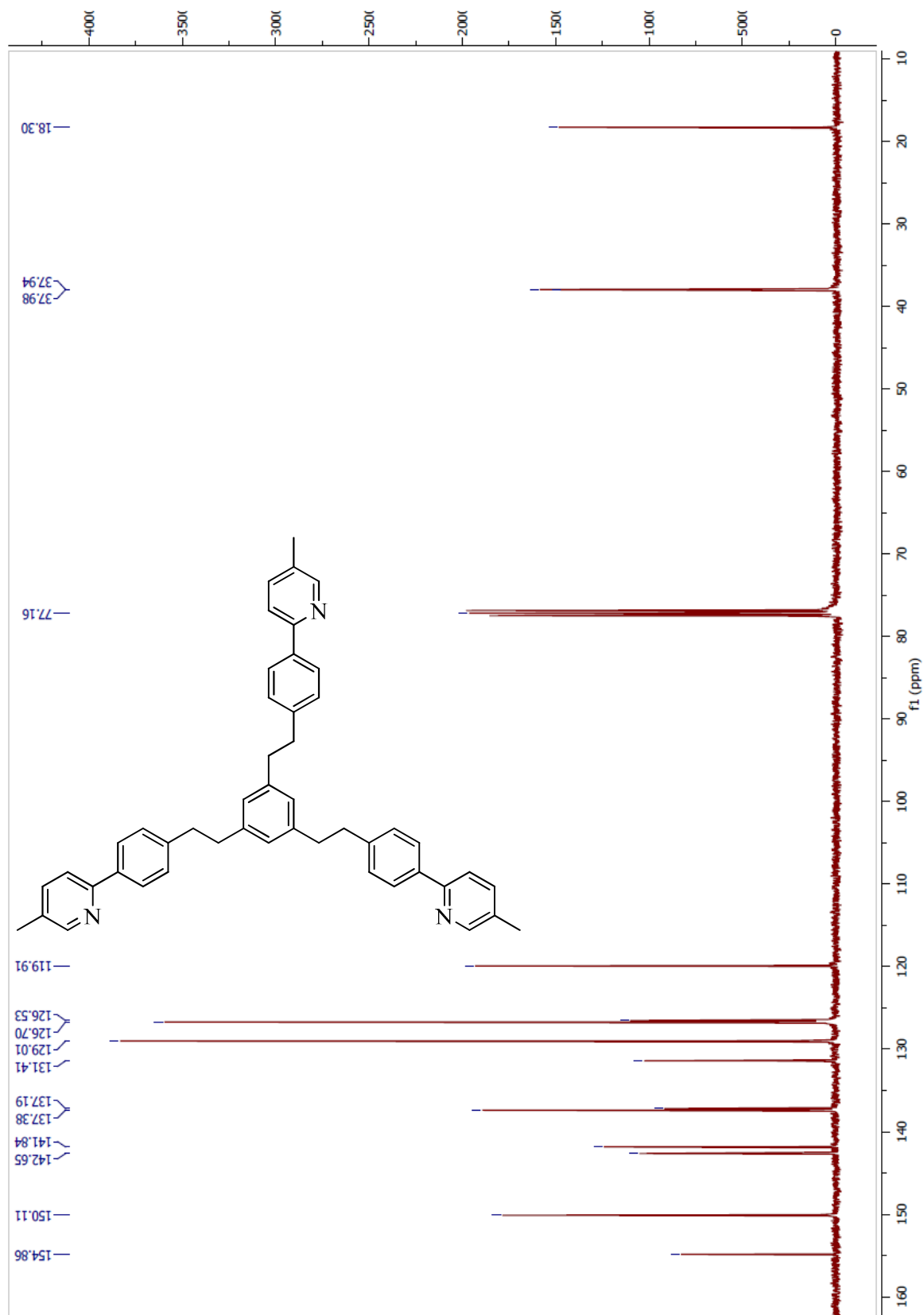
Tripod- Ph(5Me)Py (13c)



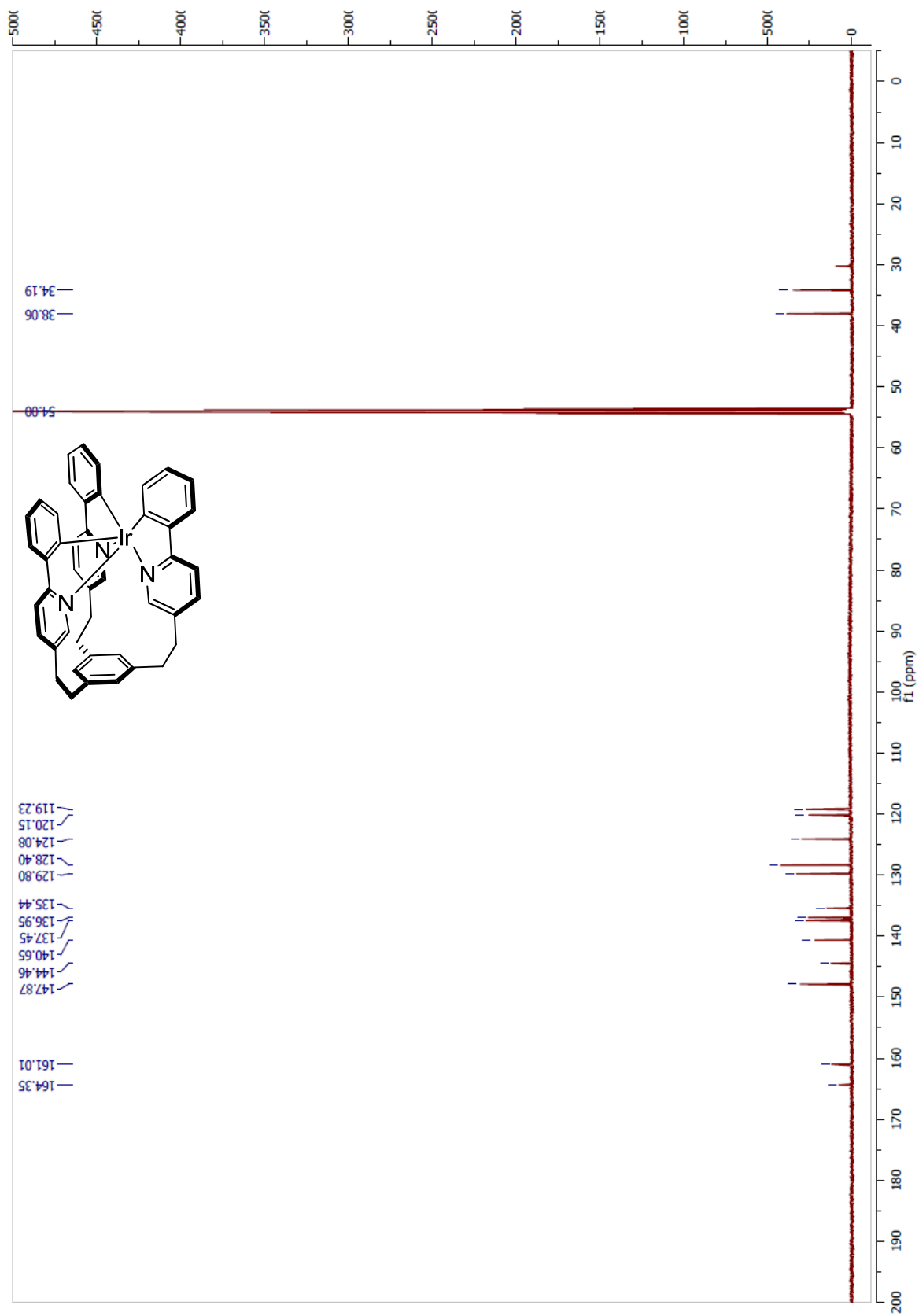
HC-PyPh (14b)



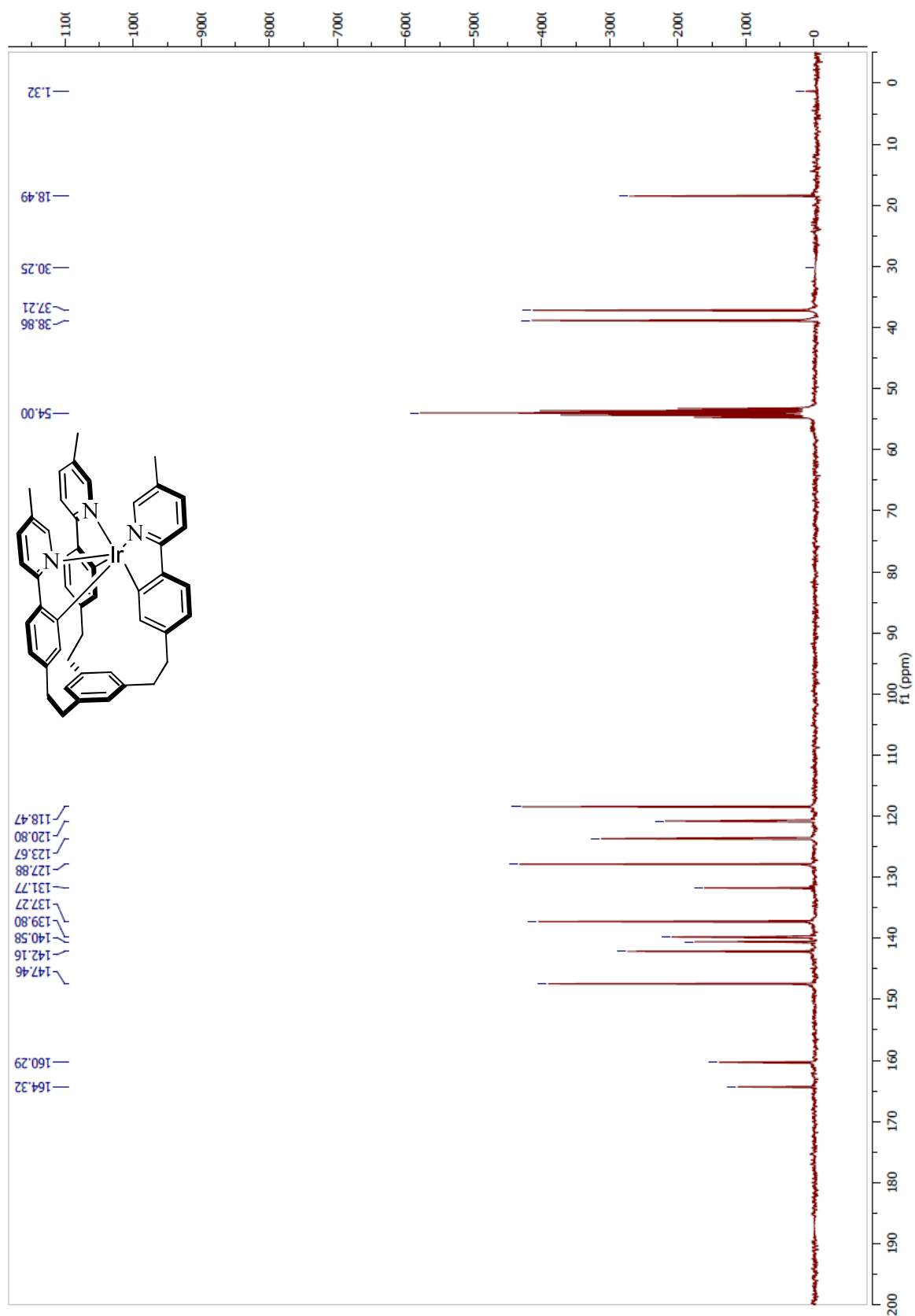
HC-Ph(5Me)Py (14c)



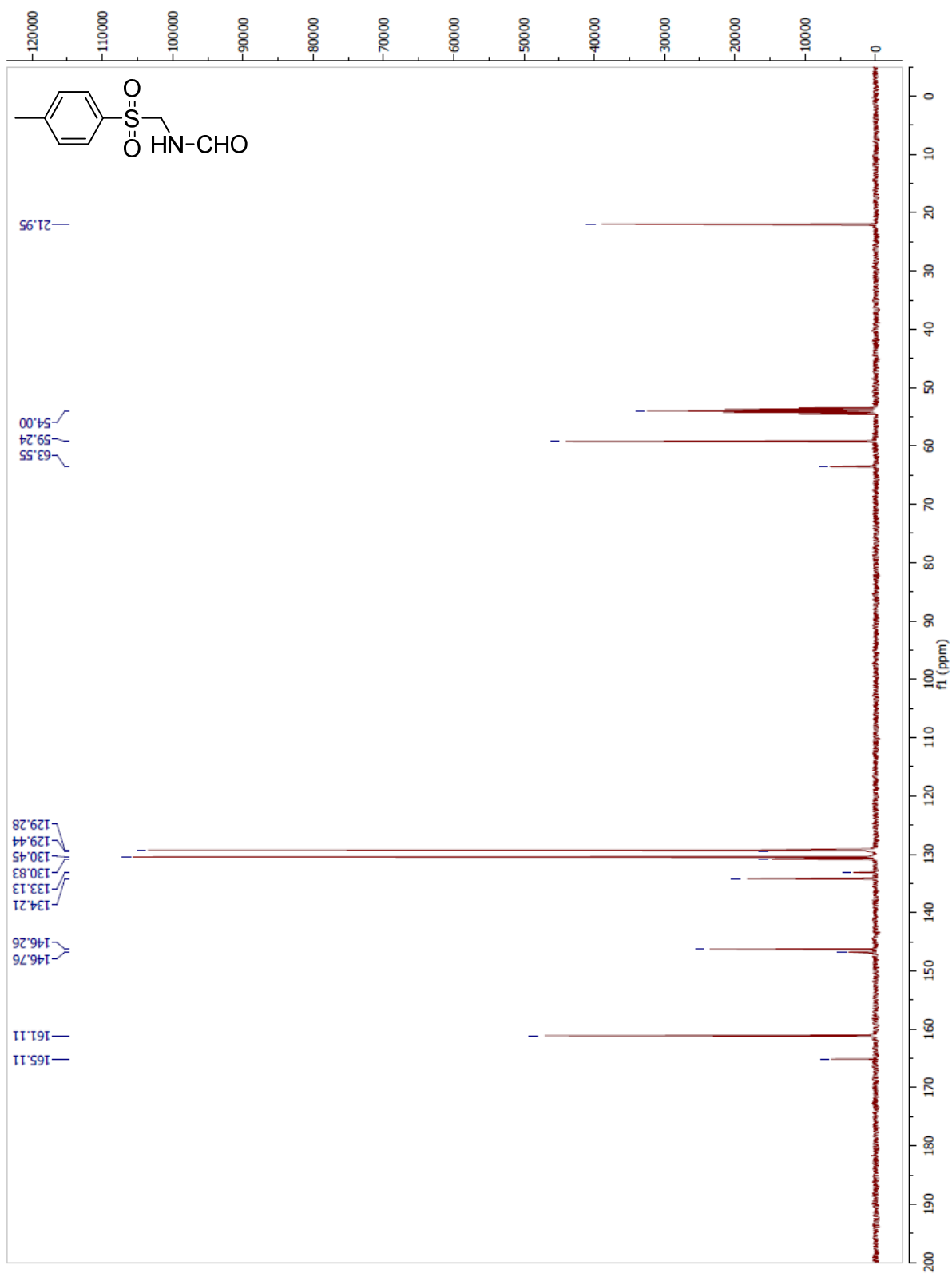
Ir•HC-PyPh (77)



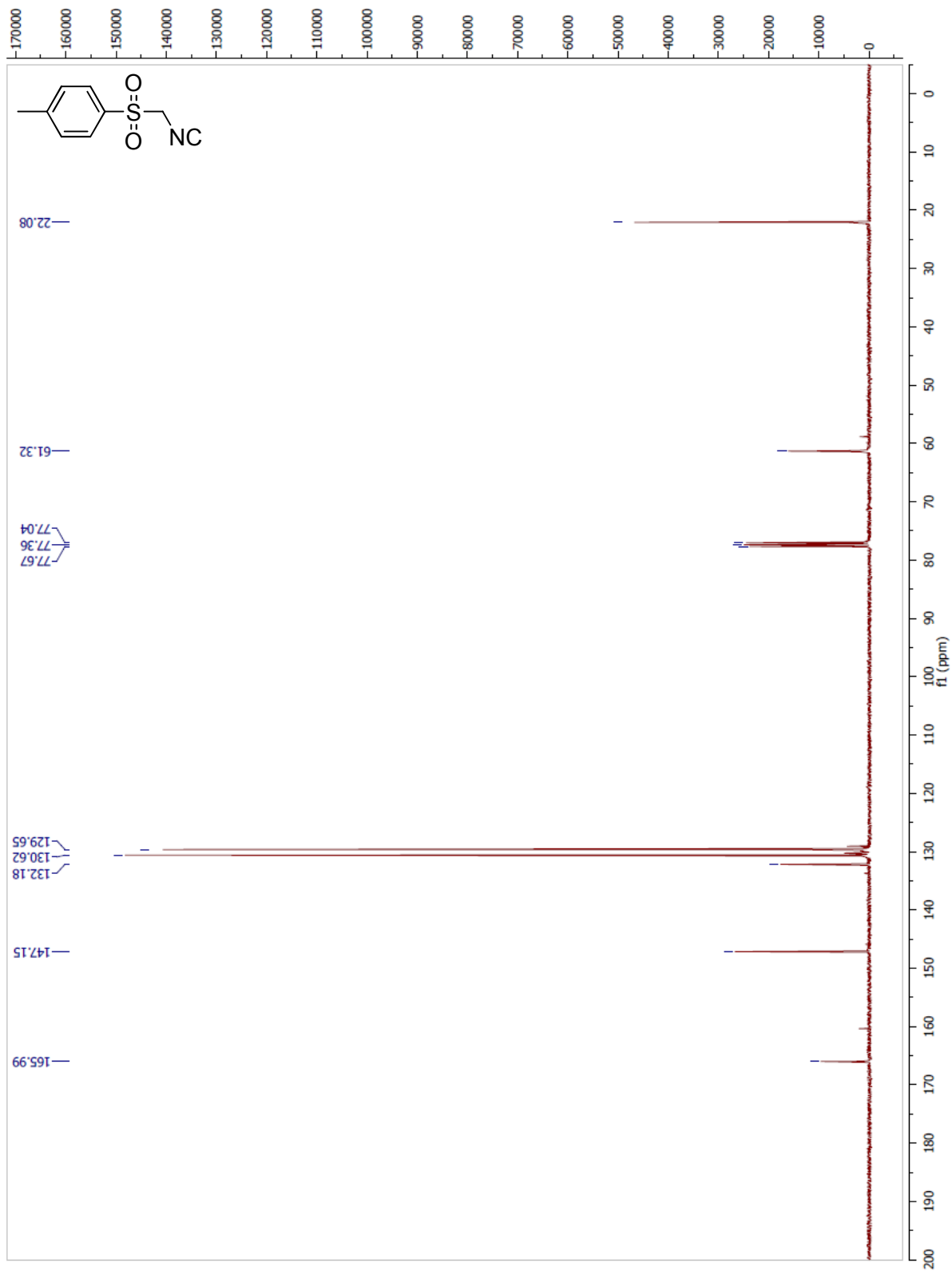
Ir•HC-Ph(5Me)Py (78)



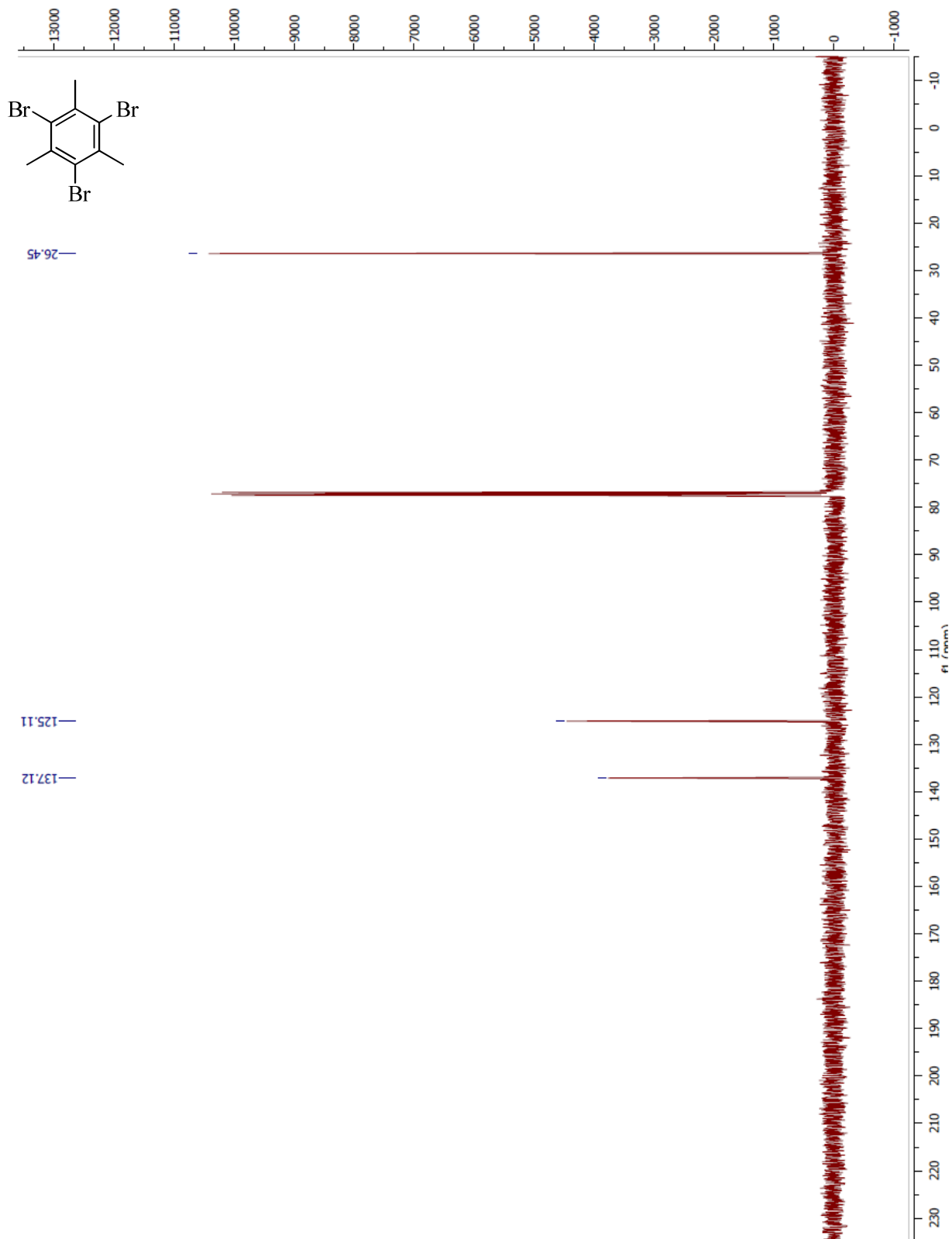
N-(Tosylmethyl)formamide (83)



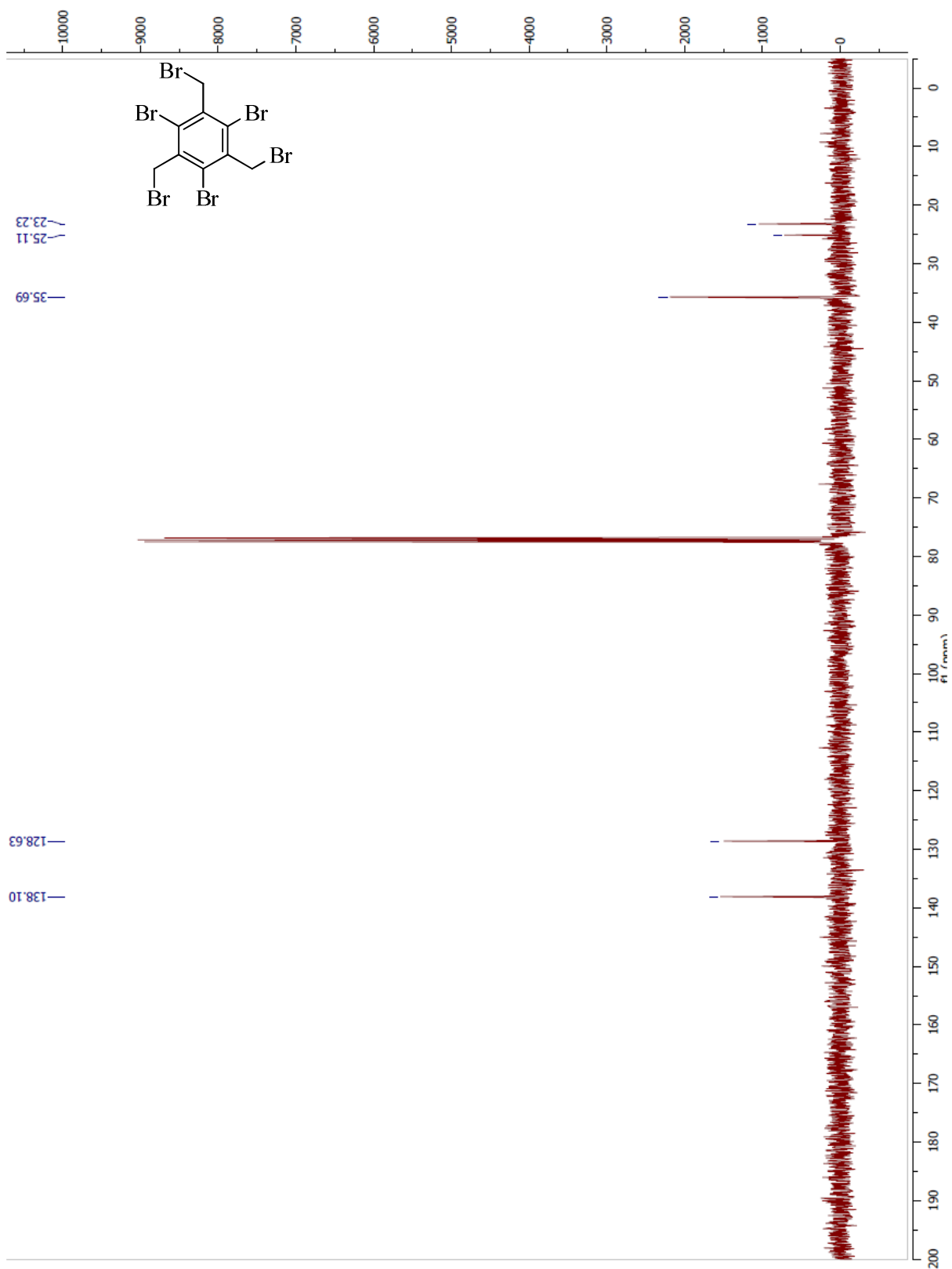
TosMIC



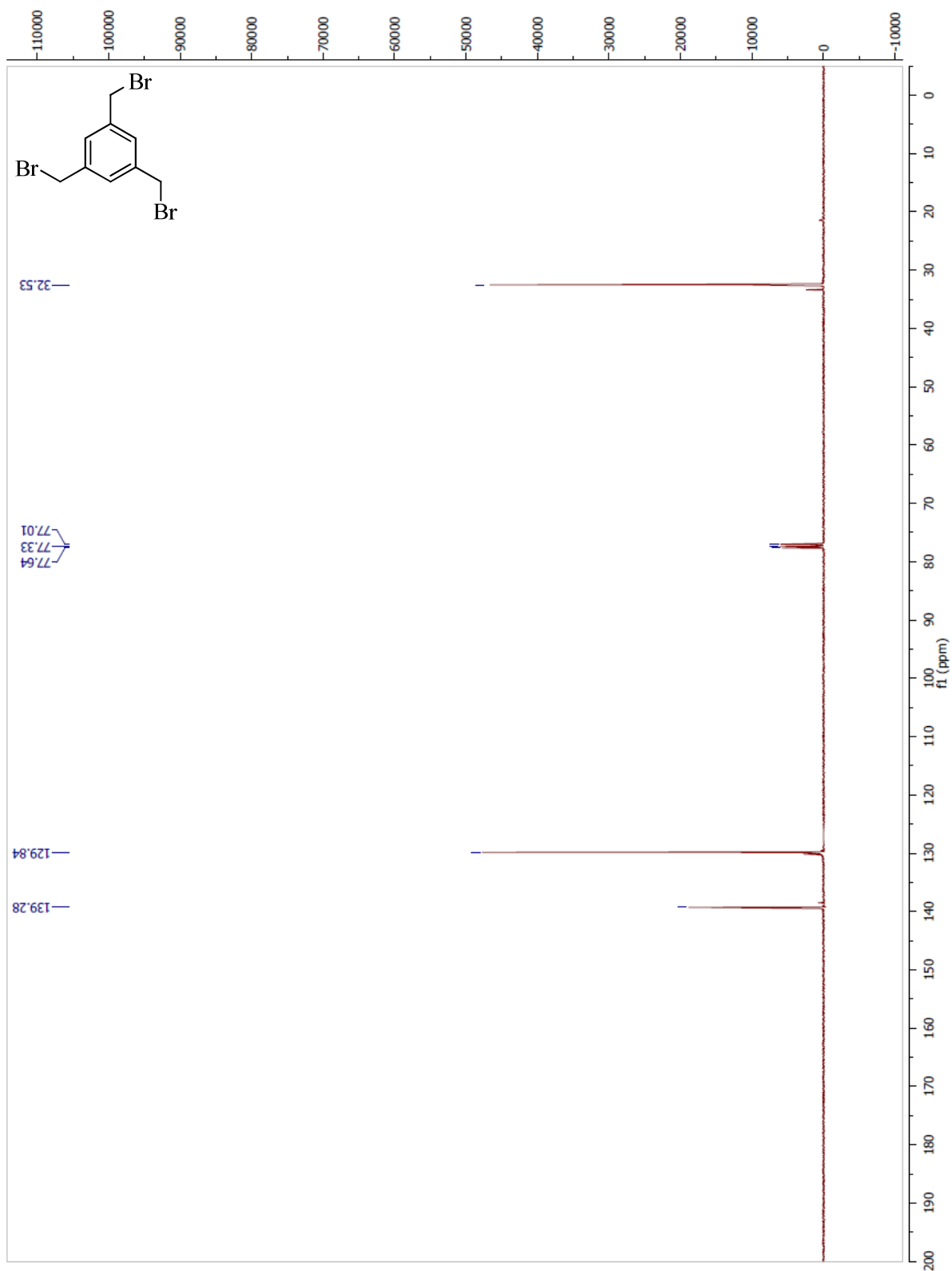
1,3,5-Tribromo-mesitylene (85)



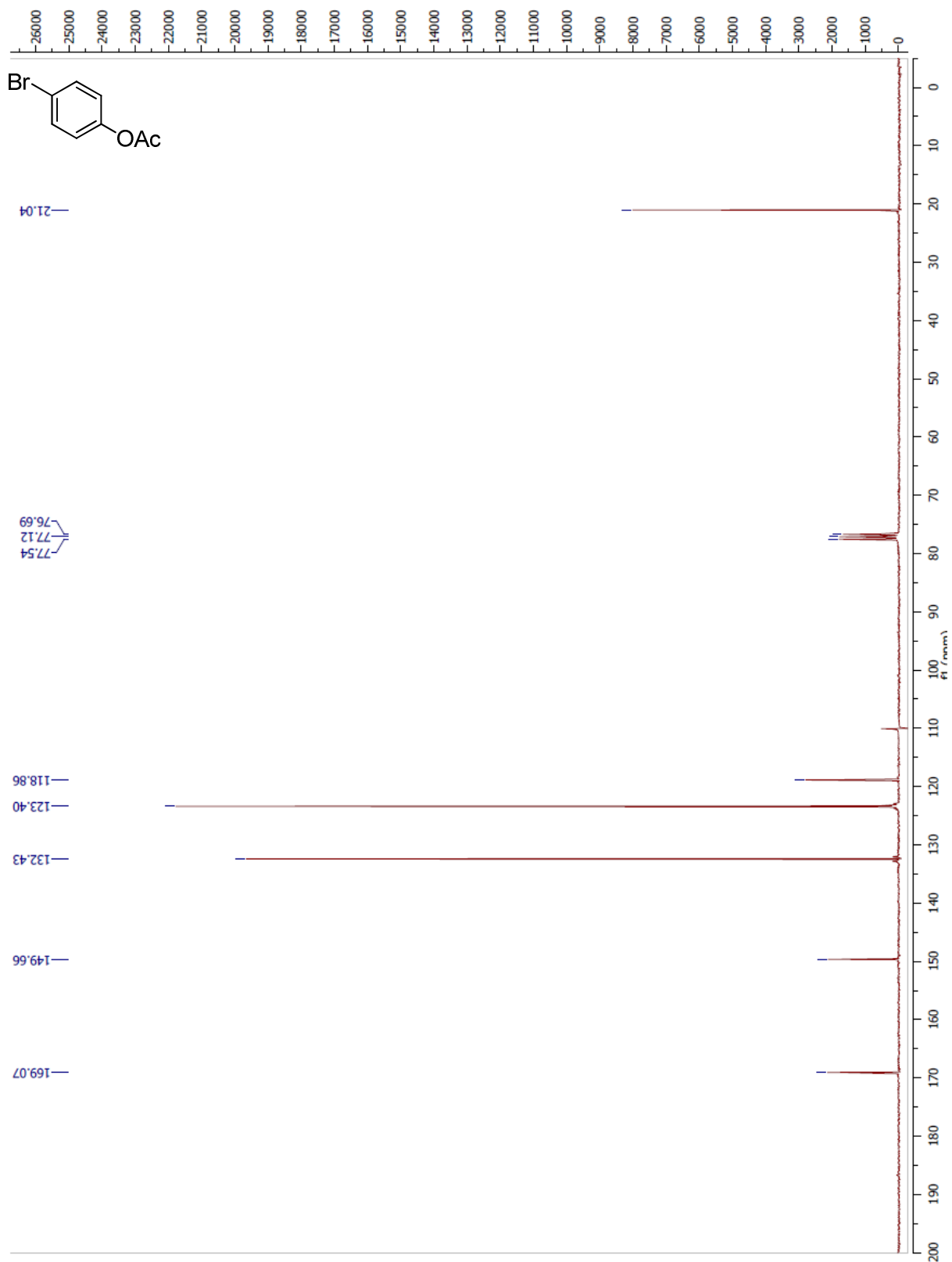
1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromométhyl)benzène (80)



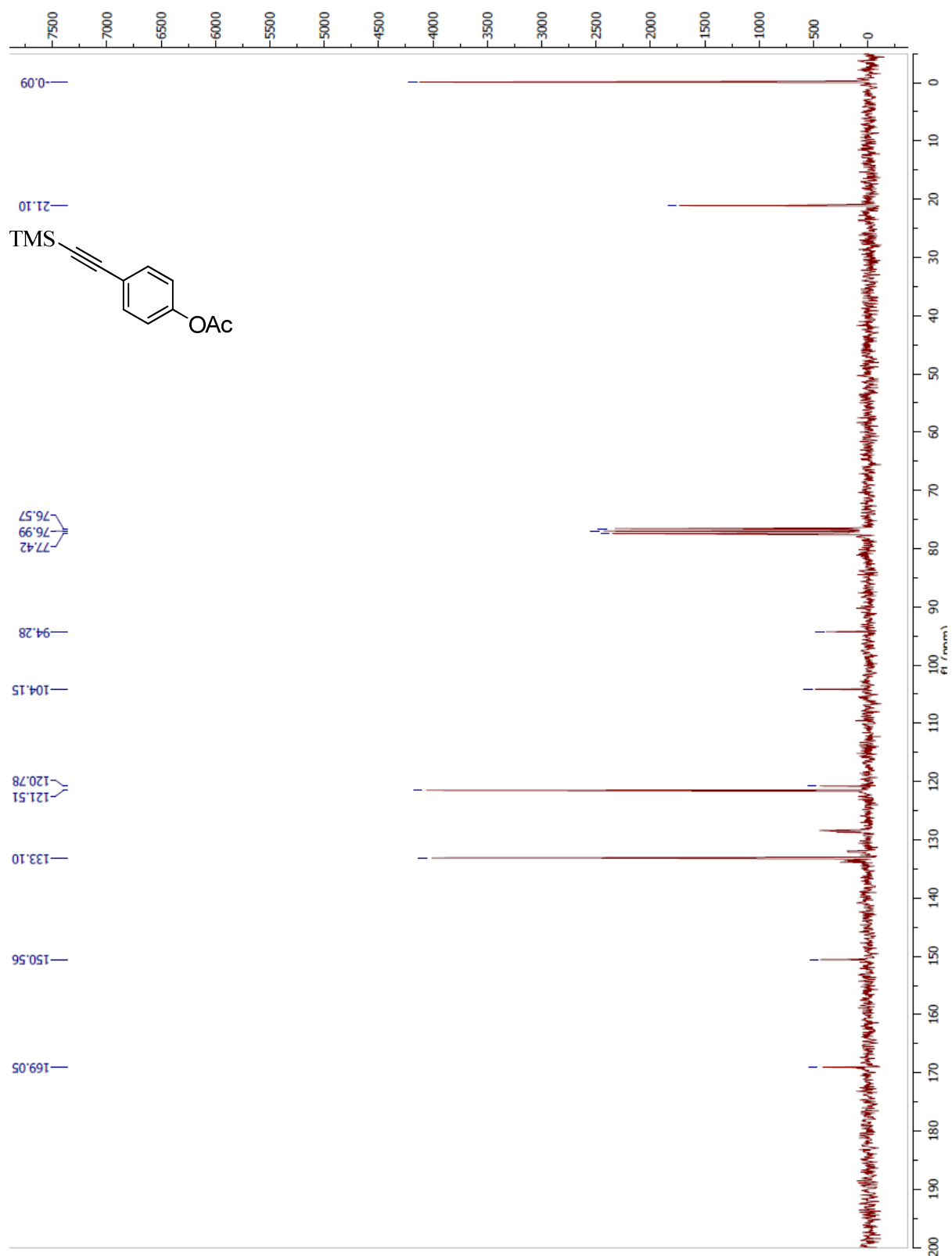
1,3,5-Tris(bromomethyl)benzene (90)



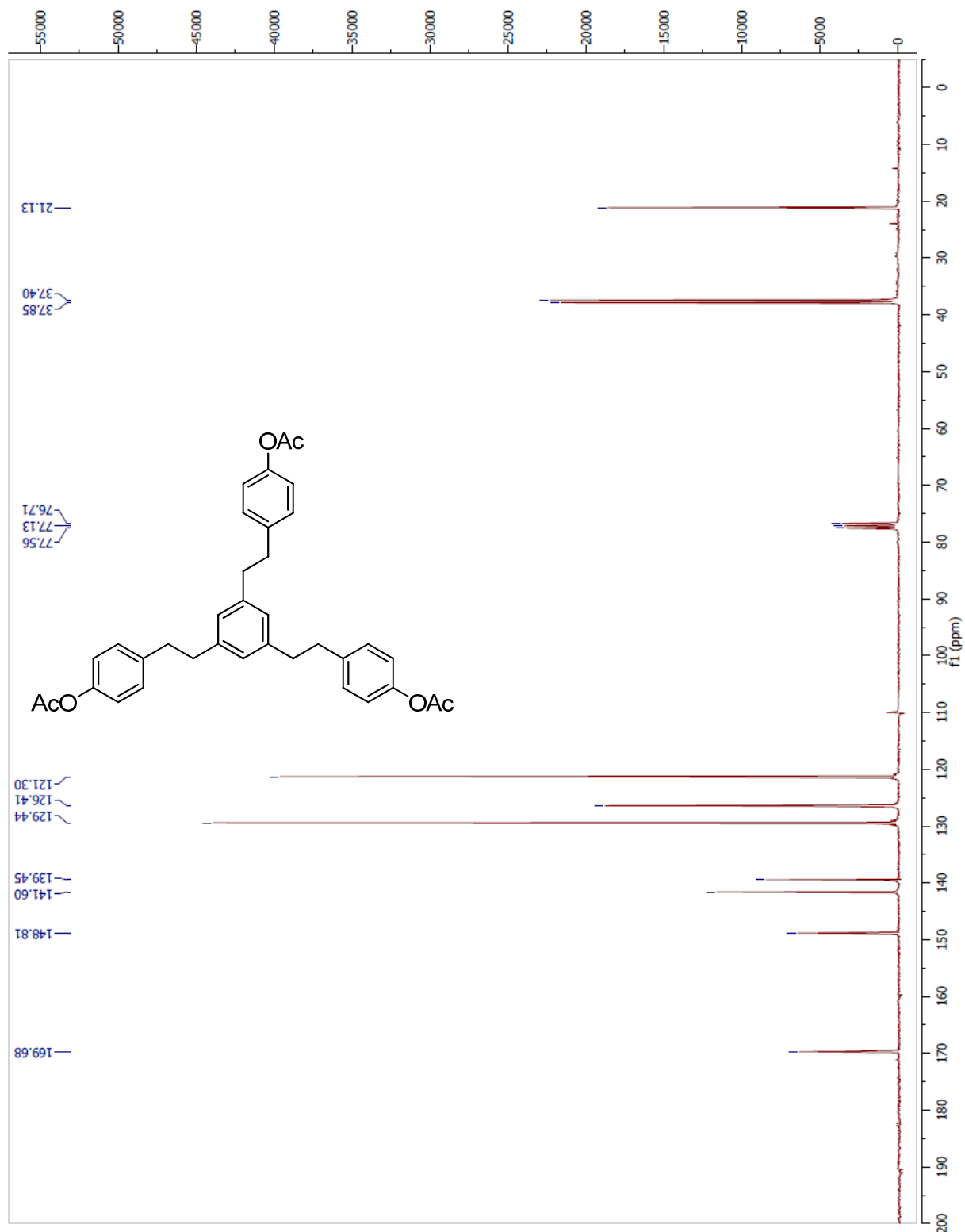
4-Bromophenyl acetate (112)



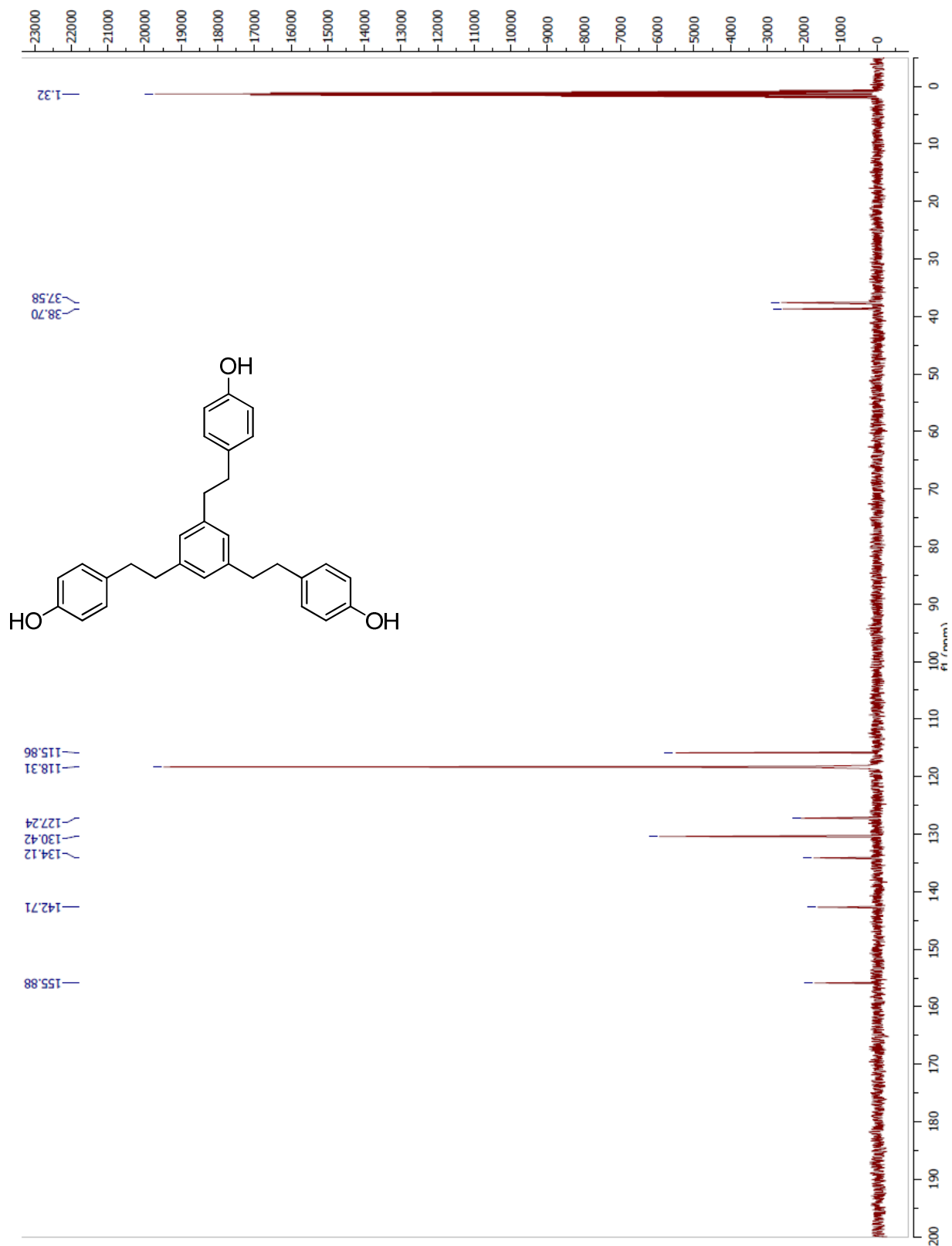
4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl acetate (113)



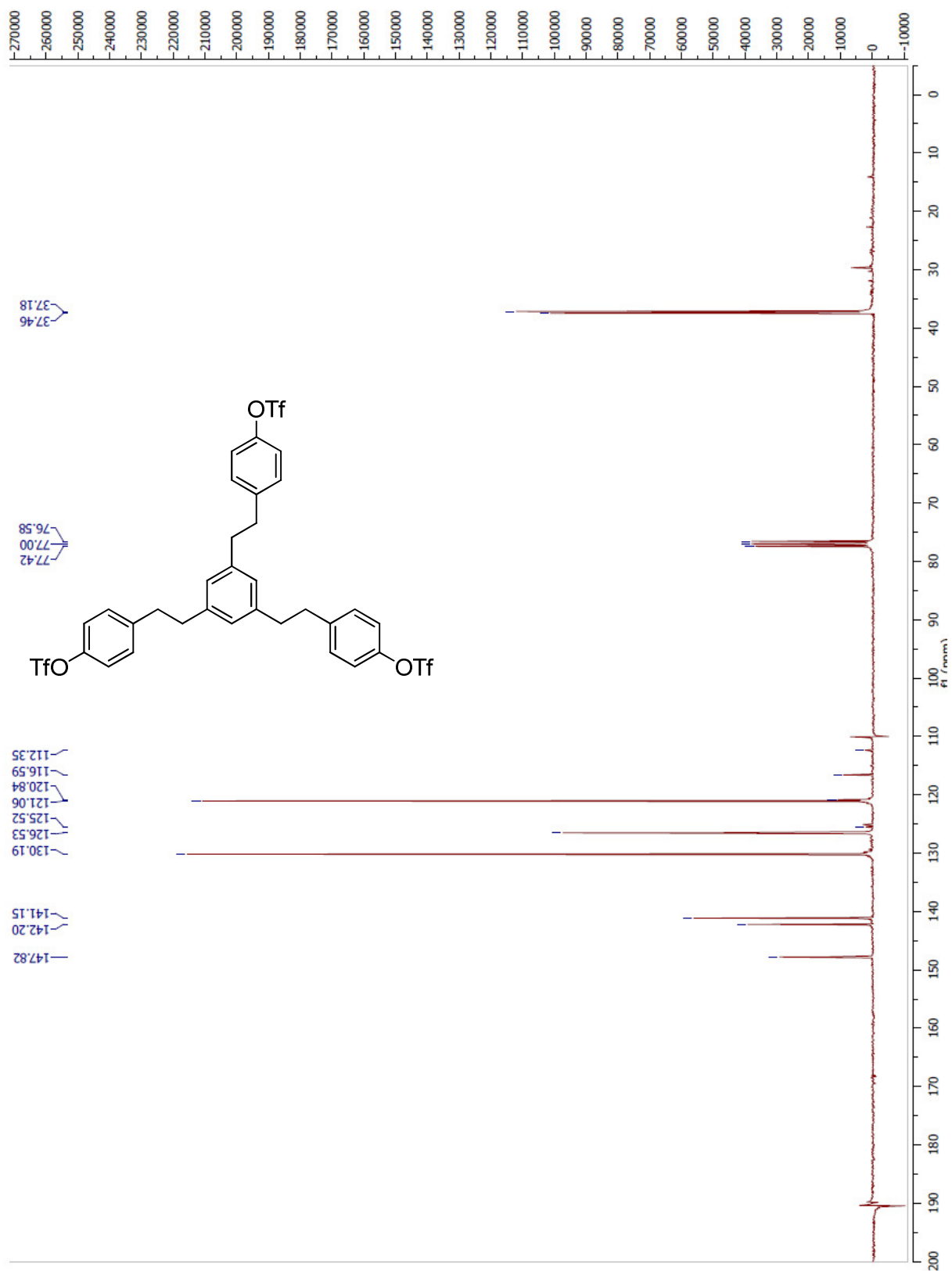
HC-(5OAc)Ph (116)



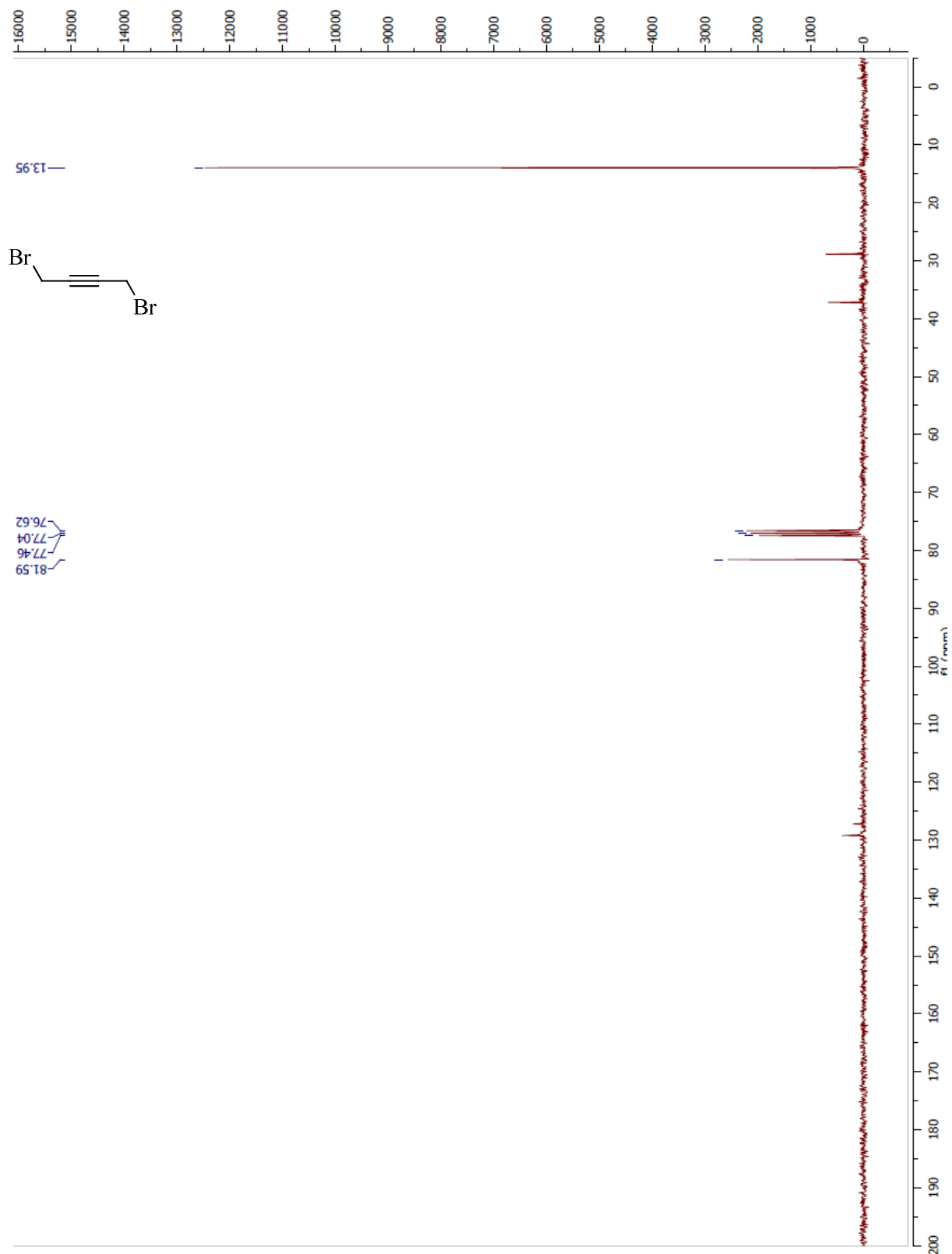
HC-(5OH)Ph (117)



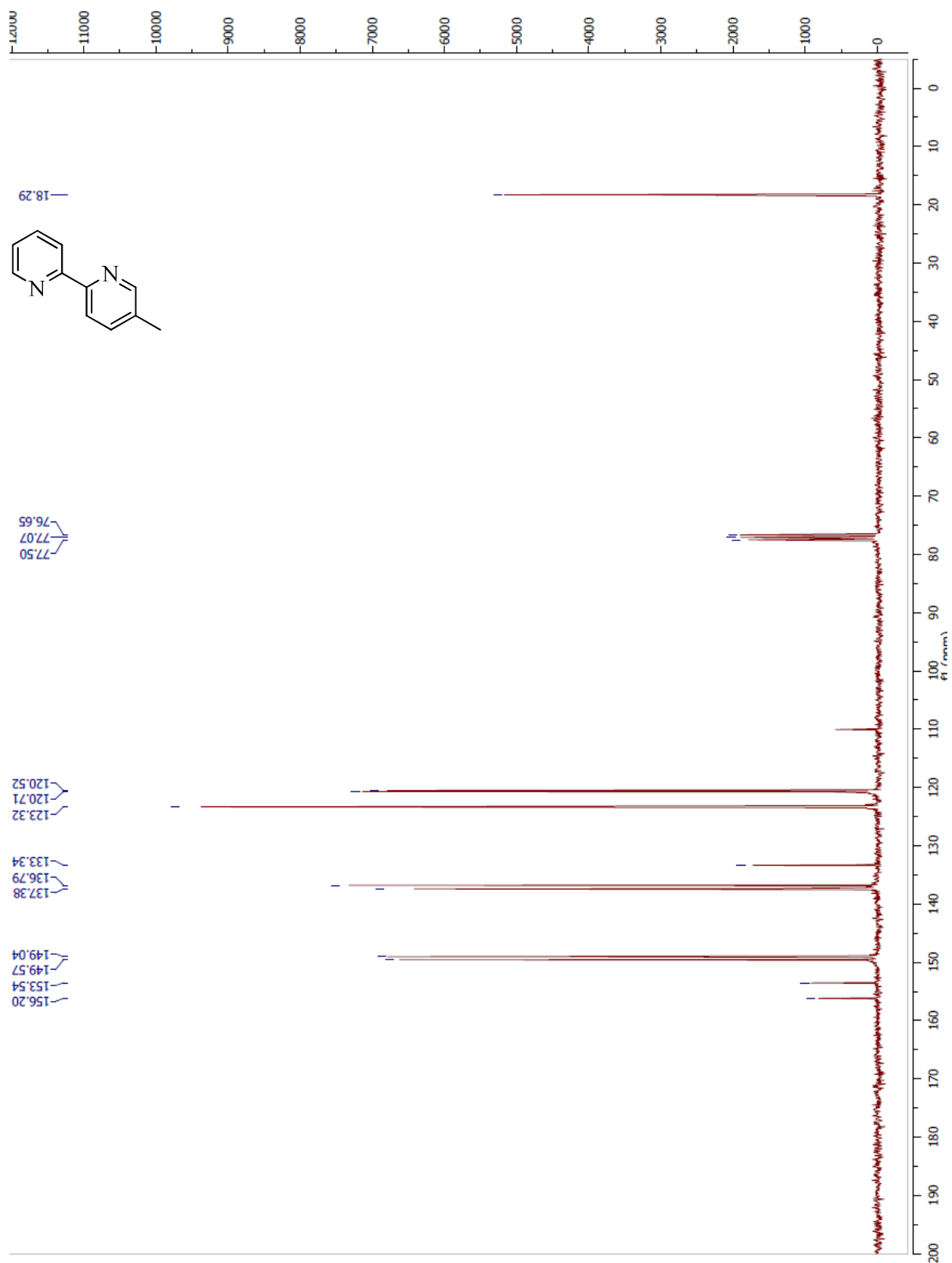
HC-(5OTf)Ph (118)



1,4-Dibromobut-2-yne (131)



5-Methyl-2,2'-bipyridine (37)



ANNEXE 6 : X-RAY DIFFRACTION COORDINATES FOR COMPOUND **61**

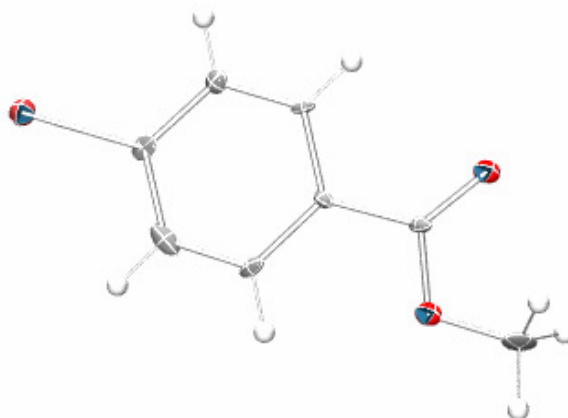


Figure A.1. X-Ray resolution of methyl 4-bromobenzoate crystals (Ellipsoid probability set at 30%).

Table A.1. Crystal data and structure refinement for **61**.

Methyl 4-bromobenzoate	
Identification code	GSTP-C2-030-01
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₄ Br ₂ O ₄
Formula weight	430.09
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/a
Unit cell dimensions	a = 5.885(4) Å b = 13.840(6) Å c = 19.627(15) Å
	α = 90°. β = 90.17(6)°. γ = 90°.
Volume	1598.5(18) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.787 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.085 mm ⁻¹
F(000)	848
Crystal size	0.60 x 0.30 x 0.05 mm ³

Theta range for data collection	1.04 to 25.49°.
Index ranges	-7<=h<=7, 0<=k<=16, 0<=l<=23
Reflections collected	2834
Independent reflections	2834 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 25.49°	95.5 %
Absorption correction	Psi-Scan
Max. and min. transmission	0.7851 and 0.1503
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2834 / 0 / 181
Goodness-of-fit on F ²	0.869
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0815, wR2 = 0.1844
R indices (all data)	R1 = 0.2004, wR2 = 0.2242
Largest diff. peak and hole	1.489 and -1.182 e.Å ⁻³

Table A.2. Atomic coordinates^a and equivalent isotropic displacement parameters for **61**.

Atoms	x	y	z	U(eq) ^c
C(11)	-90(20)	6569(9)	7203(6)	30(3)
C(12)	-729(19)	6612(8)	7880(6)	21(3)
C(13)	660(20)	6270(8)	8411(6)	23(3)
C(14)	2860(20)	5888(9)	8228(7)	34(3)
C(15)	3510(20)	5860(8)	7565(7)	31(3)
C(16)	20(20)	6255(9)	9123(6)	34(3)
C(18)	-3010(20)	6426(11)	9893(7)	40(4)
O(3)	1234(14)	6056(7)	9599(5)	37(1)
O(17)	-2194(15)	6489(6)	9209(5)	37(1)
Br(2)	2950(2)	6151(1)	6130(1)	35(1)
C(1)	2980(20)	6192(8)	2054(6)	24(3)
C(2)	1570(20)	5852(8)	2583(6)	25(3)
C(3)	2202(18)	5911(7)	3231(6)	17(3)
C(4)	4324(18)	6254(8)	3404(5)	19(2)
C(5)	5763(19)	6602(8)	2884(6)	24(3)

C(6)	5040(20)	6567(9)	2231(7)	37(4)
C(7)	5001(19)	6268(8)	4126(6)	23(3)
C(9)	8000(20)	6431(11)	4889(7)	43(4)
C(10)	2030(20)	6215(9)	7057(6)	28(3)
Br(1)	2048(2)	6150(1)	1129(1)	36(1)
O(1)	3793(14)	6063(7)	4598(5)	37(1)
O(8)	7185(15)	6484(7)	4215(5)	37(1)

a) ($\times 10^4$) b) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) c) U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^j tensor.

Table A.3. Bond lengths and angles for **61**.^a

Atoms	Bond lengths (\AA)	Atoms	Angles ($^\circ$)
C(11)-C(10)	1.375(17)	C(10)-C(11)-C(12)	117.8(11)
C(11)-C(12)	1.382(16)	C(11)-C(12)-C(13)	122.6(11)
C(12)-C(13)	1.406(16)	C(12)-C(13)-C(14)	117.3(11)
C(13)-C(14)	1.443(17)	C(12)-C(13)-C(16)	124.6(11)
C(13)-C(16)	1.449(17)	C(14)-C(13)-C(16)	118.1(11)
C(14)-C(15)	1.358(18)	C(15)-C(14)-C(13)	120.4(12)
C(15)-C(10)	1.411(18)	C(14)-C(15)-C(10)	119.4(12)
C(16)-O(3)	1.205(15)	O(3)-C(16)-O(17)	121.7(11)
C(16)-O(17)	1.355(15)	O(3)-C(16)-C(13)	126.6(13)
C(18)-O(17)	1.429(16)	O(17)-C(16)-C(13)	111.7(11)
Br(2)-C(10)	1.901(13)	C(16)-O(17)-C(18)	115.4(10)
C(1)-C(6)	1.367(17)	C(6)-C(1)-C(2)	117.6(11)
C(1)-C(2)	1.408(17)	C(6)-C(1)-Br(1)	120.5(10)
C(1)-Br(1)	1.895(11)	C(2)-C(1)-Br(1)	121.9(9)
C(2)-C(3)	1.326(16)	C(3)-C(2)-C(1)	121.6(11)
C(3)-C(4)	1.377(15)	C(2)-C(3)-C(4)	120.5(11)
C(4)-C(5)	1.414(16)	C(3)-C(4)-C(5)	118.9(10)
C(4)-C(7)	1.471(16)	C(3)-C(4)-C(7)	119.0(10)
C(5)-C(6)	1.350(17)	C(5)-C(4)-C(7)	122.0(10)
C(7)-O(1)	1.203(14)	C(6)-C(5)-C(4)	119.1(11)

C(7)-O(8)	1.330(13)	C(5)-C(6)-C(1)	122.1(12)
C(9)-O(8)	1.409(16)	O(1)-C(7)-O(8)	121.7(11)
		O(1)-C(7)-C(4)	125.4(11)
		O(8)-C(7)-C(4)	112.8(10)
		C(11)-C(10)-C(15)	122.5(12)
		C(11)-C(10)-Br(2)	118.6(9)
		C(15)-C(10)-Br(2)	118.9(10)
		C(7)-O(8)-C(9)	116.0(10)

Table A.4. Anisotropic displacement parameters^a for **61**.^b

Atoms	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(11)	38(9)	14(6)	37(8)	-9(5)	-10(6)	-9(6)
C(12)	21(7)	16(6)	27(7)	-4(5)	0(5)	6(5)
C(13)	25(7)	9(6)	36(7)	2(5)	7(5)	-8(5)
C(14)	27(8)	30(8)	46(9)	7(6)	10(6)	6(6)
C(15)	31(8)	11(6)	51(9)	-6(5)	8(6)	4(5)
C(16)	55(10)	24(7)	23(7)	-2(5)	5(6)	-11(6)
C(18)	26(9)	52(9)	41(8)	2(7)	6(6)	-1(6)
O(3)	27(3)	45(3)	38(3)	-5(2)	5(2)	-5(2)
O(17)	27(3)	45(3)	38(3)	-5(2)	5(2)	-5(2)
Br(2)	41(1)	30(1)	35(1)	1(1)	9(1)	3(1)
C(1)	25(7)	14(6)	33(7)	-11(6)	-1(5)	13(6)
C(2)	24(7)	25(7)	26(7)	-5(5)	2(5)	5(5)
C(3)	10(7)	9(6)	32(7)	-3(4)	-4(5)	0(4)
C(4)	21(7)	15(6)	21(6)	0(5)	7(4)	-3(5)
C(5)	15(7)	23(6)	32(7)	-16(5)	-5(5)	4(5)
C(6)	46(10)	20(7)	46(9)	11(6)	24(7)	14(6)
C(7)	19(7)	18(6)	31(7)	-9(5)	5(5)	-6(5)
C(9)	9(8)	61(10)	59(10)	6(8)	-4(6)	-7(6)
C(10)	37(8)	15(6)	33(7)	-4(6)	2(5)	-2(6)
Br(1)	41(1)	31(1)	36(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)

O(1)	27(3)	45(3)	38(3)	-5(2)	5(2)	-5(2)
O(8)	27(3)	45(3)	38(3)	-5(2)	5(2)	-5(2)

a) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) b) The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Table A.5. Hydrogen coordinates^a and isotropic displacement parameters^b for **61**.

Atoms	x	y	z	U(eq)
H(11)	-1093	6776	6852	36
H(12)	-2163	6885	7991	26
H(14)	3853	5655	8573	41
H(15)	4955	5604	7445	37
H(18A)	-4616	6615	9904	60
H(18B)	-2127	6860	10185	60
H(18C)	-2853	5761	10057	60
H(2)	144	5575	2473	30
H(3)	1180	5716	3579	20
H(5)	7219	6858	2992	28
H(6)	6003	6812	1883	45
H(9A)	9615	6607	4899	64
H(9B)	7820	5770	5061	64
H(9C)	7142	6878	5177	64

a) ($\times 10^4$) b) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table A.6. Torsion angles for **61**.^a

Atoms	Angles ($^\circ$)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-3.1(17)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.9(17)
C(11)-C(12)-C(13)-C(16)	-176.7(11)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-0.6(17)
C(16)-C(13)-C(14)-C(15)	178.1(11)

C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.5(19)
C(12)-C(13)-C(16)-O(3)	-172.3(11)
C(14)-C(13)-C(16)-O(3)	9.2(19)
C(12)-C(13)-C(16)-O(17)	8.3(16)
C(14)-C(13)-C(16)-O(17)	-170.3(10)
O(3)-C(16)-O(17)-C(18)	-3.6(16)
C(13)-C(16)-O(17)-C(18)	175.8(10)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1.4(17)
Br(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.8(8)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-4.1(17)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	4.2(16)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-177.3(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.6(16)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	179.9(10)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-1.0(18)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1.2(18)
Br(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.6(9)
C(3)-C(4)-C(7)-O(1)	-5.3(17)
C(5)-C(4)-C(7)-O(1)	173.2(11)
C(3)-C(4)-C(7)-O(8)	171.0(10)
C(5)-C(4)-C(7)-O(8)	-10.5(15)
C(12)-C(11)-C(10)-C(15)	3.0(18)
C(12)-C(11)-C(10)-Br(2)	-179.8(8)
C(14)-C(15)-C(10)-C(11)	-1.8(19)
C(14)-C(15)-C(10)-Br(2)	-178.9(9)
O(1)-C(7)-O(8)-C(9)	1.7(16)
C(4)-C(7)-O(8)-C(9)	-174.8(10)

ANNEXE 7 : X-RAY DIFFRACTION COORDINATES FOR COMPOUND **78**

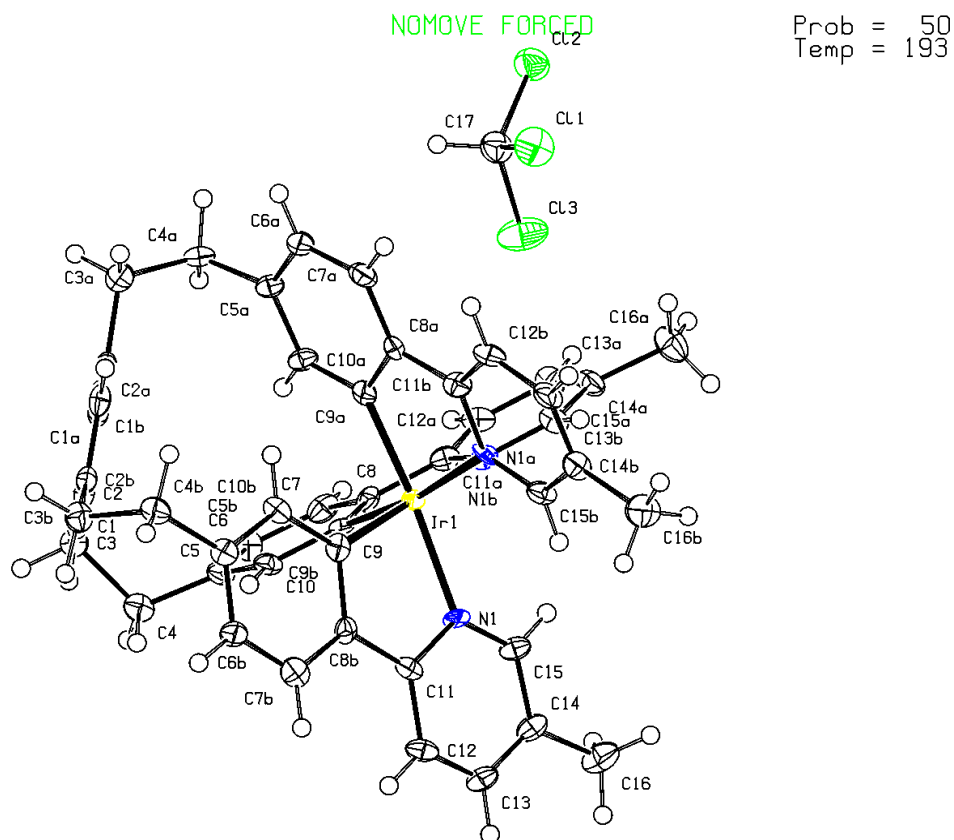


Figure A.2. Resolved X-ray crystal of **78** with one molecule of CHCl_3 .

Table A.7. Crystal data and structure refinement for **78**.

Ir•HC-Ph(5Me)Py	
Identification code	GSTP-C1-164
Empirical formula	$\text{C}_{51} \text{H}_{45} \text{Cl}_9 \text{Ir} \text{N}_3$
Formula weight	1211.15
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Hexagonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	$a = 16.655(9) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$.
	$b = 16.655 \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ$.

	$c = 29.156(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$.
Volume	$7004(5) \text{ \AA}^3$	
Z		6
Density (calculated)	1.723 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.416 mm^{-1}	
F(000)		3612
Crystal size	$0.40 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.58 \text{ to } 25.53^\circ$.	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 17, 0 \leq k \leq 20, 0 \leq l \leq 35$	
Reflections collected		2911
Independent reflections	2911 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 25.50°	100.0 %	
Absorption correction	Psi-Scan	
Max. and min. transmission	0.4272 and 0.3419	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2911 / 0 / 194	
Goodness-of-fit on F^2	0.994	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1633	
R indices (all data)	R1 = 0.0892, wR2 = 0.1729	
Extinction coefficient	0.00014(7)	
Largest diff. peak and hole	$3.382 \text{ and } -4.540 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Table A.8. Atomic coordinates^a and equivalent isotropic displacement parameters^b for **78**.

Atoms	x	y	z	U(eq) ^c
C(16)	732(8)	4322(8)	1594(4)	35(3)
C(17)	7588(7)	8875(7)	409(4)	29(2)
C(1)	2377(6)	6241(7)	-1599(3)	21(2)
C(2)	2787(7)	5700(6)	-1598(3)	19(2)
C(3)	2210(7)	4651(7)	-1606(3)	25(2)
C(4)	1587(7)	4243(6)	-1175(3)	22(2)
C(5)	2147(6)	4462(6)	-744(3)	19(2)

C(6)	2542(7)	3922(6)	-612(3)	22(2)
C(7)	3116(7)	4180(6)	-226(3)	24(2)
C(8)	3298(6)	4961(6)	22(3)	18(2)
C(9)	2909(6)	5523(6)	-103(3)	17(2)
C(10)	2327(6)	5244(6)	-484(3)	19(2)
C(11)	1357(6)	6081(6)	418(3)	20(2)
C(12)	433(6)	5547(6)	572(3)	21(2)
C(13)	229(7)	4973(7)	942(3)	24(2)
C(14)	931(7)	4926(6)	1175(3)	23(2)
C(15)	1816(6)	5445(6)	1001(3)	20(2)
Ir(1)	3333	6667	279(1)	13(1)
N(1)	2039(5)	6013(5)	640(2)	15(2)
Cl(1)	7643(2)	9895(2)	623(1)	39(1)
Cl(2)	8633(2)	8897(2)	529(1)	35(1)
Cl(3)	6645(2)	7889(2)	642(1)	47(1)

a) ($\times 10^4$) b) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) c) $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Table A.9. Bond lengths and angles for **78**.^a

Atoms	Bond lengths (\AA)	Atoms	Angles ($^\circ$)
C(16)-C(14)	1.510(13)	Cl(3)-C(17)-Cl(2)	111.0(6)
C(17)-Cl(3)	1.745(11)	Cl(3)-C(17)-Cl(1)	111.0(6)
C(17)-Cl(2)	1.757(11)	Cl(2)-C(17)-Cl(1)	109.6(6)
C(17)-Cl(1)	1.767(10)	C(2)-C(1)-C(2) ^a	121.1(10)
C(1)-C(2)	1.377(13)	C(1)-C(2)-C(1) ^b	118.9(10)
C(1)-C(2) ^a	1.404(13)	C(1)-C(2)-C(3)	121.2(9)
C(2)-C(1) ^b	1.404(13)	C(1) ^b -C(2)-C(3)	119.9(8)
C(2)-C(3)	1.516(13)	C(2)-C(3)-C(4)	113.0(8)
C(3)-C(4)	1.553(13)	C(5)-C(4)-C(3)	112.0(8)
C(4)-C(5)	1.499(12)	C(10)-C(5)-C(6)	119.6(8)
C(5)-C(10)	1.404(12)	C(10)-C(5)-C(4)	119.8(8)
C(5)-C(6)	1.407(13)	C(6)-C(5)-C(4)	120.5(8)

C(6)-C(7)	1.398(14)	C(7)-C(6)-C(5)	119.4(9)
C(7)-C(8)	1.383(13)	C(8)-C(7)-C(6)	120.2(9)
C(8)-C(9)	1.427(13)	C(7)-C(8)-C(9)	121.7(9)
C(8)-C(11) ^b	1.461(13)	C(7)-C(8)-C(11) ^b	122.2(9)
C(9)-C(10)	1.391(12)	C(9)-C(8)-C(11) ^b	116.1(8)
C(9)-Ir(1)	2.006(9)	C(10)-C(9)-C(8)	117.0(8)
C(11)-N(1)	1.361(11)	C(10)-C(9)-Ir(1)	128.1(7)
C(11)-C(12)	1.411(13)	C(8)-C(9)-Ir(1)	114.8(6)
C(11)-C(8) ^a	1.461(13)	C(9)-C(10)-C(5)	122.1(9)
C(12)-C(13)	1.367(13)	N(1)-C(11)-C(12)	119.3(8)
C(13)-C(14)	1.388(14)	N(1)-C(11)-C(8) ^a	115.1(8)
C(14)-C(15)	1.379(13)	C(12)-C(11)-C(8) ^a	125.6(8)
C(15)-N(1)	1.336(11)	C(13)-C(12)-C(11)	120.2(9)
Ir(1)-C(9) ^a	2.006(9)	C(12)-C(13)-C(14)	120.3(9)
Ir(1)-C(9) ^b	2.006(9)	C(15)-C(14)-C(13)	116.8(9)
Ir(1)-N(1) ^a	2.143(7)	C(15)-C(14)-C(16)	121.7(9)
Ir(1)-N(1)	2.143(7)	C(13)-C(14)-C(16)	121.6(9)
Ir(1)-N(1) ^b	2.143(7)	N(1)-C(15)-C(14)	124.4(9)
		C(9) ^a -Ir(1)-C(9) ^b	92.1(3)
		C(9) ^a -Ir(1)-C(9)	92.1(3)
		C(9) ^b -Ir(1)-C(9)	92.1(3)
		C(9) ^a -Ir(1)-N(1) ^a	90.2(3)
		C(9) ^b -Ir(1)-N(1) ^a	80.0(3)
		C(9)-Ir(1)-N(1) ^a	171.8(3)
		C(9) ^a -Ir(1)-N(1)	80.0(3)
		C(9) ^b -Ir(1)-N(1)	171.8(3)
		C(9)-Ir(1)-N(1)	90.2(3)
		N(1) ^a -Ir(1)-N(1)	97.9(3)
		C(9) ^a -Ir(1)-N(1) ^b	171.8(3)
		C(9) ^b -Ir(1)-N(1) ^b	90.2(3)
		C(9)-Ir(1)-N(1) ^b	80.0(3)
		N(1) ^a -Ir(1)-N(1) ^b	97.9(3)

N(1)-Ir(1)-N(1) ^b	97.9(3)
C(15)-N(1)-C(11)	119.0(8)
C(15)-N(1)-Ir(1)	126.8(6)
C(11)-N(1)-Ir(1)	113.2(6)

a) Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $-x+y, -x+1, z$. b) Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $-y+1, x-y+1, z$

Table A.10. Anisotropic displacement parameters^a for **78**.^b

Atoms	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(16)	33(6)	35(6)	37(6)	13(5)	13(5)	18(5)
C(17)	29(6)	27(5)	31(6)	-5(4)	-2(4)	13(5)
C(1)	21(5)	24(5)	13(4)	2(4)	2(3)	7(4)
C(2)	27(5)	22(5)	12(4)	0(3)	0(4)	14(4)
C(3)	23(5)	26(5)	23(5)	-2(4)	0(4)	11(4)
C(4)	23(5)	13(4)	28(5)	-5(4)	-2(4)	8(4)
C(5)	15(4)	16(4)	23(5)	-3(4)	-2(4)	5(4)
C(6)	28(5)	17(5)	22(5)	0(4)	-1(4)	13(4)
C(7)	28(5)	16(5)	26(5)	5(4)	8(4)	9(4)
C(8)	21(5)	15(4)	14(4)	4(3)	4(3)	7(4)
C(9)	9(4)	17(4)	18(4)	3(3)	4(3)	1(4)
C(10)	13(4)	16(4)	25(5)	-5(4)	0(4)	5(4)
C(11)	14(4)	19(5)	24(5)	-4(4)	-4(4)	7(4)
C(12)	14(4)	18(5)	33(5)	-3(4)	0(4)	9(4)
C(13)	21(5)	28(5)	27(5)	3(4)	9(4)	15(4)
C(14)	25(5)	18(5)	25(5)	6(4)	9(4)	10(4)
C(15)	18(5)	19(5)	27(5)	4(4)	6(4)	11(4)
Ir(1)	12(1)	12(1)	16(1)	0	0	6(1)
N(1)	11(4)	19(4)	20(4)	-4(3)	5(3)	10(3)
Cl(1)	45(2)	29(1)	46(2)	-10(1)	-1(1)	22(1)
Cl(2)	30(1)	42(2)	37(1)	-5(1)	-2(1)	21(1)
Cl(3)	38(2)	31(2)	72(2)	17(1)	17(2)	16(1)

a) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) b) The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

Table A.11. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters for **78**.

Atoms	x	y	z	U(eq)
H(16A)	68	4009	1663	52
H(16B)	1083	4707	1855	52
H(16C)	917	3857	1535	52
H(17)	7508	8861	69	35
H(1)	1720	5953	-1601	26
H(3A)	2630	4391	-1628	30
H(3B)	1813	4456	-1883	30
H(4A)	1164	4498	-1153	26
H(4B)	1203	3562	-1209	26
H(6)	2419	3388	-783	26
H(7)	3383	3817	-134	29
H(10)	2044	5594	-571	23
H(12)	-49	5587	418	25
H(13)	-396	4606	1040	29
H(15)	2299	5396	1147	24

a) ($\times 10^4$) b) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table A.12. Torsion angles for **78**.^a

Atoms	Angles ($^\circ$)
C(2) ^a -C(1)-C(2)-C(1) ^b	-0.6(17)
C(2) ^a -C(1)-C(2)-C(3)	-179.1(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-63.1(11)
C(1) ^b -C(2)-C(3)-C(4)	118.4(9)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-62.1(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	94.1(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-81.9(11)

C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.7(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	175.4(8)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.3(14)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.3(14)
C(6)-C(7)-C(8)-C(11) ^b	-177.8(9)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.8(13)
C(11) ^b -C(8)-C(9)-C(10)	178.9(8)
C(7)-C(8)-C(9)-Ir(1)	-176.1(7)
C(11) ^b -C(8)-C(9)-Ir(1)	2.1(10)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-1.8(13)
Ir(1)-C(9)-C(10)-C(5)	174.6(7)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	1.8(13)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	-174.3(8)
N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	0.4(14)
C(8) ^a -C(11)-C(12)-C(13)	178.6(9)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.3(14)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-3.0(14)
C(12)-C(13)-C(14)-C(16)	178.1(9)
C(13)-C(14)-C(15)-N(1)	3.2(15)
C(16)-C(14)-C(15)-N(1)	-177.9(9)
C(10)-C(9)-Ir(1)-C(9) ^a	0.2(8)
C(8)-C(9)-Ir(1)-C(9) ^a	176.6(6)
C(10)-C(9)-Ir(1)-C(9) ^b	-92.0(6)
C(8)-C(9)-Ir(1)-C(9) ^b	84.4(8)
C(10)-C(9)-Ir(1)-N(1) ^a	-106(2)
C(8)-C(9)-Ir(1)-N(1) ^a	70(2)
C(10)-C(9)-Ir(1)-N(1)	80.1(8)
C(8)-C(9)-Ir(1)-N(1)	-103.4(7)
C(10)-C(9)-Ir(1)-N(1) ^b	178.2(8)
C(8)-C(9)-Ir(1)-N(1) ^b	-5.4(6)
C(14)-C(15)-N(1)-C(11)	-1.5(14)
C(14)-C(15)-N(1)-Ir(1)	-169.1(7)

C(12)-C(11)-N(1)-C(15)	-0.3(12)
C(8) ^a -C(11)-N(1)-C(15)	-178.7(8)
C(12)-C(11)-N(1)-Ir(1)	168.8(7)
C(8) ^a -C(11)-N(1)-Ir(1)	-9.5(9)
C(9) ^a -Ir(1)-N(1)-C(15)	176.5(8)
C(9) ^b -Ir(1)-N(1)-C(15)	-169(2)
C(9)-Ir(1)-N(1)-C(15)	84.4(7)
N(1) ^a -Ir(1)-N(1)-C(15)	-94.7(6)
N(1) ^b -Ir(1)-N(1)-C(15)	4.5(8)
C(9) ^a -Ir(1)-N(1)-C(11)	8.3(6)
C(9) ^b -Ir(1)-N(1)-C(11)	22(2)
C(9)-Ir(1)-N(1)-C(11)	-83.7(6)
N(1) ^a -Ir(1)-N(1)-C(11)	97.1(7)
N(1) ^b -Ir(1)-N(1)-C(11)	-163.7(6)

a) Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $-x+y, -x+1, z$. b) Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: $-y+1, x-y+1, z$.

ANNEXE 8 : X-RAY DIFFRACTION COORDINATES FOR COMPOUND **78**

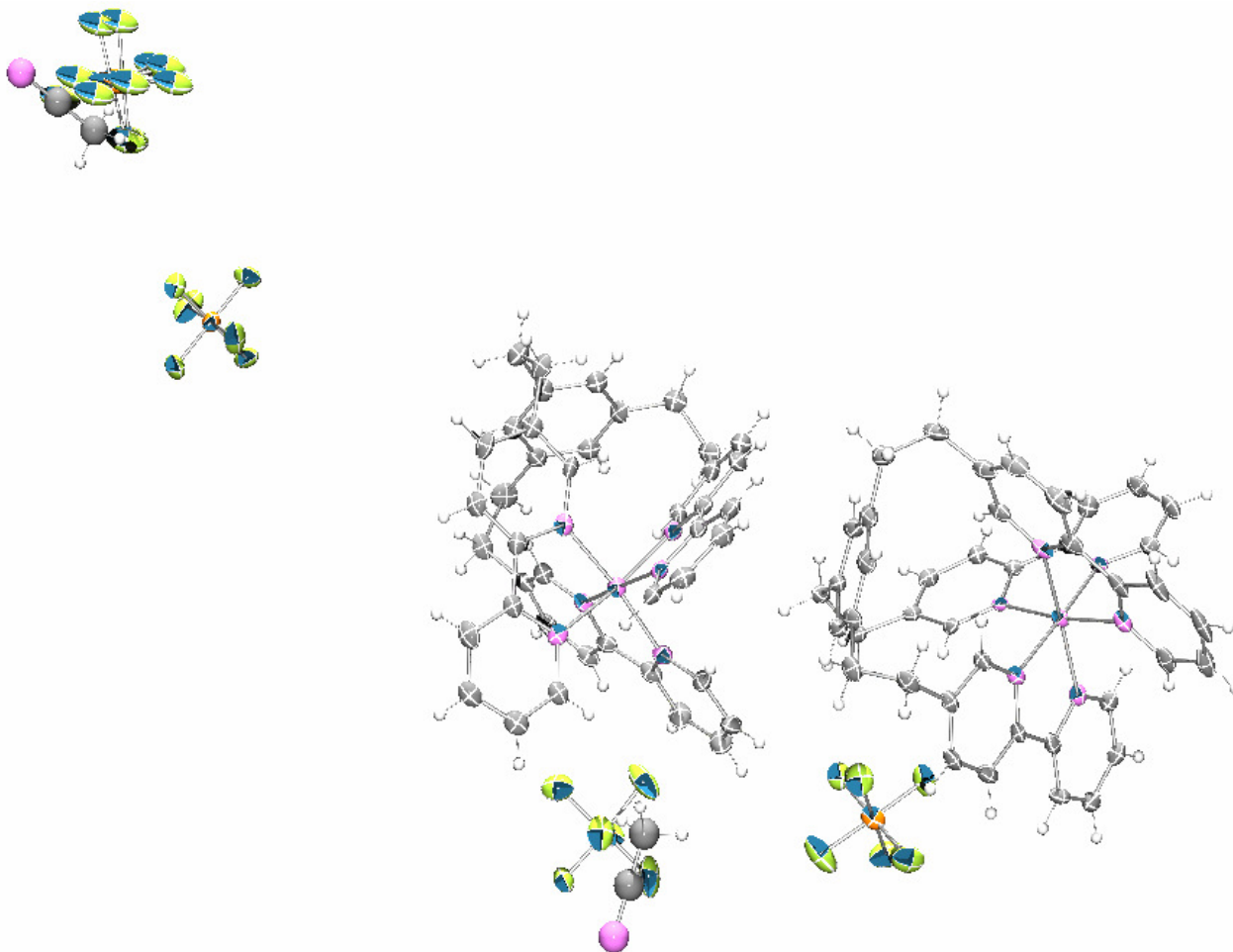


Figure A.3. Resolved X-ray of a enantiomeric pairs of **79**, 4 PF_6^- conter ions and 2 MeCN molecules.

Table A.13. Crystal data and structure refinement for **79**.

$[\text{Ru}\cdot\text{HC-Bpy}](\text{PF}_6)_2$	
Identification code	GSTP-C1-106
Empirical formula	$\text{C}_{43} \text{H}_{37.50} \text{F}_{12} \text{N}_{6.50} \text{O}_0 \text{P}_2 \text{Ru}$
Formula weight	1036.30
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	p21/n

Unit cell dimensions	a = 15.3438(8) Å b = 35.7784(17) Å c = 16.5564(8) Å	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 106.2140(10)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volume	8727.6(7) Å ³	
Z		8
Density (calculated)	1.577 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.525 mm ⁻¹	
F(000)		4184
Crystal size	0.15 x 0.13 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	2.34 to 25.11°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 18, -26 ≤ k ≤ 42, -18 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	32976	
Independent reflections		15339 [R(int) = 0.0849]
Completeness to theta = 25.11°	98.5 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9642 and 0.9255	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15339 / 216 / 1129	
Goodness-of-fit on F ²	0.989	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0829, wR2 = 0.2007	
R indices (all data)	R1 = 0.1627, wR2 = 0.2430	
Largest diff. peak and hole	1.534 and -0.702 e.Å ⁻³	

Table A.14. Atomic coordinates^a and equivalent isotropic displacement parameters^b for **79**.

Atoms	x	y	z	U(eq) ^c
Ru(1)	750(1)	544(1)	7558(1)	32(1)
N(1A)	1037(4)	641(2)	8832(4)	31(2)
C(1A)	756(6)	432(3)	9390(5)	39(2)
C(2A)	917(7)	538(3)	10223(5)	50(3)
C(3A)	1381(7)	869(3)	10493(6)	48(2)
C(4A)	1682(6)	1073(3)	9937(6)	47(2)

C(5A)	1511(6)	963(3)	9109(5)	36(2)
C(6A)	1809(5)	1170(2)	8466(5)	31(2)
C(7A)	2309(6)	1493(2)	8612(5)	36(2)
C(8A)	2528(6)	1666(3)	7954(6)	40(2)
C(9A)	2242(5)	1532(2)	7144(5)	33(2)
C(10A)	1757(5)	1198(2)	7048(5)	30(2)
N(2A)	1529(4)	1023(2)	7668(4)	28(2)
N(3A)	-102(5)	103(2)	7537(4)	38(2)
C(11A)	164(7)	-260(3)	7690(5)	48(3)
C(12A)	-475(8)	-546(3)	7601(6)	58(3)
C(13A)	-1390(8)	-464(4)	7352(6)	67(4)
C(14A)	-1652(7)	-94(4)	7219(6)	60(3)
C(15A)	-997(6)	187(3)	7304(5)	44(3)
C(16A)	-1198(6)	588(3)	7212(5)	46(2)
C(17A)	-2066(7)	747(4)	6989(6)	65(3)
C(18A)	-2167(7)	1115(4)	6912(6)	62(3)
C(19A)	-1410(6)	1352(3)	7107(6)	49(3)
C(20A)	-590(6)	1190(3)	7321(5)	42(2)
N(4A)	-456(5)	809(2)	7379(4)	38(2)
N(5A)	1880(5)	228(2)	7571(4)	37(2)
C(21A)	2513(6)	115(2)	8251(6)	41(2)
C(22A)	3269(6)	-87(3)	8194(6)	45(2)
C(23A)	3376(7)	-175(3)	7416(6)	49(2)
C(25A)	1990(6)	139(2)	6784(5)	39(2)
C(26A)	1258(6)	279(2)	6077(5)	34(2)
C(27A)	1234(6)	231(3)	5246(6)	41(2)
C(28A)	547(6)	391(3)	4607(5)	41(2)
C(29A)	-132(6)	590(2)	4815(5)	35(2)
C(30A)	-87(6)	624(2)	5659(5)	36(2)
N(6A)	594(5)	477(2)	6289(4)	34(2)
C(31A)	2383(6)	1731(2)	6410(6)	36(2)
C(32A)	1644(6)	2016(2)	6029(6)	42(2)

C(33A)	-1504(7)	1770(3)	7021(6)	57(3)
C(34A)	-1637(7)	1899(3)	6107(6)	56(3)
C(35A)	-854(7)	795(3)	4158(6)	49(3)
C(36A)	-538(7)	1181(3)	3963(6)	48(2)
C(37A)	704(6)	1847(2)	5703(5)	39(2)
C(37)	2718(6)	-59(3)	6713(6)	42(2)
C(38A)	11(7)	1937(3)	6068(6)	45(2)
C(39A)	-877(6)	1787(3)	5742(6)	48(3)
C(40A)	-1043(7)	1551(3)	5058(6)	49(3)
C(41A)	-352(6)	1444(3)	4690(5)	43(2)
C(42A)	500(6)	1597(2)	5014(5)	38(2)
Ru(2)	1056(1)	3009(1)	3637(1)	36(1)
N(1B)	925(5)	3049(2)	2379(4)	37(2)
C(1B)	1278(6)	2809(3)	1919(6)	41(2)
C(2B)	1167(6)	2854(3)	1078(6)	50(3)
C(3B)	698(7)	3157(3)	664(6)	53(3)
C(4B)	340(7)	3404(3)	1117(6)	58(3)
C(5B)	438(6)	3346(3)	1962(5)	37(2)
C(6B)	42(5)	3577(3)	2495(6)	38(2)
C(7B)	-478(6)	3891(3)	2219(6)	46(2)
C(8B)	-801(7)	4095(3)	2788(6)	52(3)
C(9B)	-617(6)	3984(3)	3622(6)	41(2)
C(10B)	-94(6)	3665(2)	3852(6)	38(2)
N(2B)	236(4)	3467(2)	3318(5)	37(2)
N(3B)	1968(5)	2576(2)	3877(5)	41(2)
C(11B)	1772(6)	2213(3)	3836(6)	42(2)
C(12B)	2424(7)	1937(3)	4032(6)	50(3)
C(13B)	3306(7)	2032(4)	4286(8)	68(3)
C(14B)	3539(7)	2412(3)	4333(7)	63(3)
C(15B)	2869(6)	2683(3)	4130(6)	48(2)
C(16B)	3026(6)	3086(3)	4119(5)	38(2)
C(17B)	3864(6)	3252(3)	4312(6)	47(2)

C(18B)	3925(7)	3634(3)	4313(6)	54(3)
C(19B)	3147(6)	3856(3)	4096(5)	43(2)
C(20B)	2344(6)	3670(3)	3883(5)	39(2)
N(4B)	2260(5)	3297(2)	3885(4)	38(2)
N(5B)	-78(5)	2697(2)	3537(5)	37(2)
C(21B)	-597(6)	2530(2)	2828(6)	39(2)
C(22B)	-1376(6)	2338(3)	2809(7)	51(3)
C(23B)	-1650(7)	2311(3)	3519(7)	54(3)
C(24B)	-1152(6)	2477(3)	4257(7)	48(2)
C(25B)	-354(6)	2669(3)	4247(6)	41(2)
C(26B)	250(6)	2853(3)	4987(6)	41(2)
C(27B)	97(7)	2875(3)	5774(6)	49(3)
C(28B)	688(7)	3047(3)	6438(7)	54(3)
C(29B)	1486(7)	3195(3)	6328(6)	50(3)
C(30B)	1617(6)	3160(3)	5532(6)	40(2)
N(6B)	1009(5)	3000(2)	4866(4)	37(2)
C(31B)	-883(6)	4204(3)	4278(6)	46(2)
C(32B)	-206(6)	4517(3)	4647(7)	53(3)
C(33B)	3182(6)	4276(3)	4119(6)	50(3)
C(34B)	3207(7)	4440(3)	5008(7)	63(3)
C(35B)	2145(7)	3404(3)	7006(6)	52(3)
C(36B)	1830(7)	3803(3)	7075(6)	53(3)
C(37B)	733(6)	4364(3)	5093(6)	45(2)
C(38B)	1494(6)	4454(3)	4822(6)	45(2)
C(39B)	2347(7)	4326(3)	5268(6)	48(2)
C(40B)	2461(6)	4113(3)	5997(6)	46(2)
C(41B)	1718(6)	4022(3)	6284(6)	45(2)
C(42B)	852(7)	4150(3)	5828(6)	48(2)
P(1)	3129(2)	846(1)	4807(2)	52(1)
F(1)	2097(4)	964(2)	4460(4)	77(2)
F(2)	2970(4)	742(2)	5686(3)	68(2)
F(3)	3395(4)	1261(2)	5140(3)	61(2)

F(4)	4171(4)	733(2)	5178(5)	87(2)
F(5)	3291(5)	960(2)	3935(4)	106(3)
F(6)	2863(4)	432(2)	4489(4)	82(2)
P(2)	5900(2)	2554(1)	3595(2)	68(1)
F(7)	6331(4)	2592(2)	2848(3)	60(2)
F(8)	6869(4)	2679(2)	4217(4)	90(2)
F(9)	6203(5)	2136(2)	3712(6)	114(3)
F(10)	5505(5)	2554(3)	4385(4)	125(4)
F(11)	4959(4)	2438(2)	2965(4)	87(2)
F(12)	5599(4)	2994(2)	3462(4)	89(2)
P(3)	9820(2)	8341(1)	8302(2)	60(1)
F(13)	10669(5)	8082(2)	8762(4)	100(3)
F(14)	10407(4)	8694(2)	8627(6)	106(3)
F(15)	10128(6)	8333(2)	7463(4)	113(3)
F(16)	8976(4)	8601(2)	7842(4)	62(2)
F(17)	9227(6)	7985(2)	7981(4)	110(3)
F(18)	9481(4)	8341(2)	9132(3)	80(2)
P(4)	6217(8)	9639(3)	8084(7)	128(3)
F(19)	5537(10)	9935(4)	8294(11)	127(2)
F(20)	6352(10)	9466(5)	9024(8)	127(2)
F(21)	7038(8)	9919(4)	8438(10)	127(2)
F(22)	6890(10)	9340(5)	7903(11)	127(2)
F(23)	6067(9)	9805(4)	7184(8)	127(2)
F(24)	5384(8)	9351(4)	7745(11)	127(2)
P(4')	6287(11)	9609(5)	8295(9)	128(3)
F(19')	7086(12)	9387(7)	8101(15)	127(2)
F(20')	5929(13)	9223(5)	8606(13)	127(2)
F(21')	6879(12)	9670(6)	9262(10)	127(2)
F(22')	5473(13)	9822(6)	8520(15)	127(2)
F(23')	6670(13)	9987(5)	8057(13)	127(2)
F(24')	5631(12)	9535(7)	7362(10)	127(2)
N(1D)	2878	9425	4994	100

C(2D)	3525	9197	5444	100
C(1D)	4172	8970	5894	100
N(1C)	3316	1620	879	100
C(2C)	3150	1772	1536	100
C(1C)	2983	1925	2192	100

a) ($\times 10^4$) b) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) c) U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

Table A.15. Bond lengths and angles for **79**.^a

Atoms	Bond lengths (\AA)	Atoms	Angles ($^\circ$)
Ru(1)-N(4A)	2.027(7)	N(4A)-Ru(1)-N(3A)	78.8(3)
Ru(1)-N(3A)	2.045(7)	N(4A)-Ru(1)-N(1A)	89.8(3)
Ru(1)-N(1A)	2.060(6)	N(3A)-Ru(1)-N(1A)	95.7(3)
Ru(1)-N(6A)	2.061(6)	N(4A)-Ru(1)-N(6A)	93.7(3)
Ru(1)-N(5A)	2.065(7)	N(3A)-Ru(1)-N(6A)	90.0(3)
Ru(1)-N(2A)	2.066(7)	N(1A)-Ru(1)-N(6A)	173.8(3)
N(1A)-C(1A)	1.349(11)	N(4A)-Ru(1)-N(5A)	171.0(3)
N(1A)-C(5A)	1.372(11)	N(3A)-Ru(1)-N(5A)	96.2(3)
C(1A)-C(2A)	1.383(12)	N(1A)-Ru(1)-N(5A)	98.2(3)
C(1A)-H(1A)	0.9500	N(6A)-Ru(1)-N(5A)	78.8(3)
C(2A)-C(3A)	1.390(14)	N(4A)-Ru(1)-N(2A)	96.2(3)
C(2A)-H(2A)	0.9500	N(3A)-Ru(1)-N(2A)	173.1(3)
C(3A)-C(4A)	1.353(13)	N(1A)-Ru(1)-N(2A)	79.5(3)
C(3A)-H(3A)	0.9500	N(6A)-Ru(1)-N(2A)	95.0(3)
C(4A)-C(5A)	1.378(12)	N(5A)-Ru(1)-N(2A)	89.4(3)
C(4A)-H(4A)	0.9500	C(1A)-N(1A)-C(5A)	118.4(7)
C(5A)-C(6A)	1.470(12)	C(1A)-N(1A)-Ru(1)	126.2(6)
C(6A)-C(7A)	1.371(12)	C(5A)-N(1A)-Ru(1)	115.2(5)
C(6A)-N(2A)	1.375(10)	N(1A)-C(1A)-C(2A)	122.0(9)
C(7A)-C(8A)	1.373(12)	N(1A)-C(1A)-H(1A)	119.0
C(7A)-H(7A)	0.9500	C(2A)-C(1A)-H(1A)	119.0
C(8A)-C(9A)	1.375(12)	C(1A)-C(2A)-C(3A)	119.0(9)

C(8A)-H(8A)	0.9500	C(1A)-C(2A)-H(2A)	120.5
C(9A)-C(10A)	1.395(11)	C(3A)-C(2A)-H(2A)	120.5
C(9A)-C(31A)	1.476(12)	C(4A)-C(3A)-C(2A)	118.9(8)
C(10A)-N(2A)	1.330(10)	C(4A)-C(3A)-H(3A)	120.6
C(10A)-H(10A)	0.9500	C(2A)-C(3A)-H(3A)	120.6
N(3A)-C(15A)	1.352(11)	C(3A)-C(4A)-C(5A)	121.1(9)
N(3A)-C(11A)	1.363(12)	C(3A)-C(4A)-H(4A)	119.5
C(11A)-C(12A)	1.394(13)	C(5A)-C(4A)-H(4A)	119.5
C(11A)-H(11C)	0.9500	N(1A)-C(5A)-C(4A)	120.6(8)
C(12A)-C(13A)	1.380(16)	N(1A)-C(5A)-C(6A)	115.0(7)
C(12A)-H(12A)	0.9500	C(4A)-C(5A)-C(6A)	124.5(9)
C(13A)-C(14A)	1.382(17)	C(7A)-C(6A)-N(2A)	120.1(8)
C(13A)-H(13A)	0.9500	C(7A)-C(6A)-C(5A)	124.6(8)
C(14A)-C(15A)	1.399(13)	N(2A)-C(6A)-C(5A)	115.2(7)
C(14A)-H(14A)	0.9500	C(6A)-C(7A)-C(8A)	119.2(8)
C(15A)-C(16A)	1.468(14)	C(6A)-C(7A)-H(7A)	120.4
C(16A)-N(4A)	1.350(11)	C(8A)-C(7A)-H(7A)	120.4
C(16A)-C(17A)	1.399(14)	C(7A)-C(8A)-C(9A)	122.4(8)
C(17A)-C(18A)	1.330(16)	C(7A)-C(8A)-H(8A)	118.8
C(17A)-H(17A)	0.9500	C(9A)-C(8A)-H(8A)	118.8
C(18A)-C(19A)	1.400(15)	C(8A)-C(9A)-C(10A)	115.1(8)
C(18A)-H(18A)	0.9500	C(8A)-C(9A)-C(31A)	123.8(8)
C(19A)-C(20A)	1.339(12)	C(10A)-C(9A)-C(31A)	121.0(7)
C(19A)-C(33A)	1.507(15)	N(2A)-C(10A)-C(9A)	124.3(8)
C(20A)-N(4A)	1.378(12)	N(2A)-C(10A)-H(10A)	117.9
C(20A)-H(20A)	0.9500	C(9A)-C(10A)-H(10A)	117.9
N(5A)-C(21A)	1.328(11)	C(10A)-N(2A)-C(6A)	118.8(7)
N(5A)-C(25A)	1.396(10)	C(10A)-N(2A)-Ru(1)	126.3(5)
C(21A)-C(22A)	1.391(12)	C(6A)-N(2A)-Ru(1)	114.9(5)
C(21A)-H(21A)	0.9500	C(15A)-N(3A)-C(11A)	119.4(8)
C(22A)-C(23A)	1.380(13)	C(15A)-N(3A)-Ru(1)	115.3(7)
C(22A)-H(22A)	0.9500	C(11A)-N(3A)-Ru(1)	125.2(6)

C(23A)-C(37)	1.374(13)	N(3A)-C(11A)-C(12A)	120.9(10)
C(23A)-H(23A)	0.9500	N(3A)-C(11A)-H(11C)	119.5
C(25A)-C(37)	1.356(12)	C(12A)-C(11A)-H(11C)	119.5
C(25A)-C(26A)	1.466(12)	C(13A)-C(12A)-C(11A)	120.1(11)
C(26A)-N(6A)	1.364(10)	C(13A)-C(12A)-H(12A)	119.9
C(26A)-C(27A)	1.376(11)	C(11A)-C(12A)-H(12A)	119.9
C(27A)-C(28A)	1.392(13)	C(12A)-C(13A)-C(14A)	118.5(10)
C(27A)-H(27A)	0.9500	C(12A)-C(13A)-H(13A)	120.7
C(28A)-C(29A)	1.382(12)	C(14A)-C(13A)-H(13A)	120.7
C(28A)-H(28A)	0.9500	C(13A)-C(14A)-C(15A)	120.1(11)
C(29A)-C(30A)	1.386(11)	C(13A)-C(14A)-H(14A)	119.9
C(29A)-C(35A)	1.509(13)	C(15A)-C(14A)-H(14A)	119.9
C(30A)-N(6A)	1.360(10)	N(3A)-C(15A)-C(14A)	120.9(10)
C(30A)-H(30A)	0.9500	N(3A)-C(15A)-C(16A)	114.5(8)
C(31A)-C(32A)	1.525(12)	C(14A)-C(15A)-C(16A)	124.5(10)
C(31A)-H(31A)	0.9900	N(4A)-C(16A)-C(17A)	120.1(10)
C(31A)-H(31B)	0.9900	N(4A)-C(16A)-C(15A)	114.3(8)
C(32A)-C(37A)	1.518(13)	C(17A)-C(16A)-C(15A)	125.6(10)
C(32A)-H(32A)	0.9900	C(18A)-C(17A)-C(16A)	120.4(11)
C(32A)-H(32B)	0.9900	C(18A)-C(17A)-H(17A)	119.8
C(33A)-C(34A)	1.539(13)	C(16A)-C(17A)-H(17A)	119.8
C(33A)-H(33A)	0.9900	C(17A)-C(18A)-C(19A)	120.6(10)
C(33A)-H(33B)	0.9900	C(17A)-C(18A)-H(18A)	119.7
C(34A)-C(39A)	1.511(13)	C(19A)-C(18A)-H(18A)	119.7
C(34A)-H(34A)	0.9900	C(20A)-C(19A)-C(18A)	117.3(11)
C(34A)-H(34B)	0.9900	C(20A)-C(19A)-C(33A)	120.8(10)
C(35A)-C(36A)	1.527(13)	C(18A)-C(19A)-C(33A)	121.8(9)
C(35A)-H(35A)	0.9900	C(19A)-C(20A)-N(4A)	123.8(9)
C(35A)-H(35B)	0.9900	C(19A)-C(20A)-H(20A)	118.1
C(36A)-C(41A)	1.491(13)	N(4A)-C(20A)-H(20A)	118.1
C(36A)-H(36A)	0.9900	C(16A)-N(4A)-C(20A)	117.7(8)
C(36A)-H(36B)	0.9900	C(16A)-N(4A)-Ru(1)	116.0(7)

C(37A)-C(38A)	1.399(12)	C(20A)-N(4A)-Ru(1)	125.8(6)
C(37A)-C(42A)	1.414(12)	C(21A)-N(5A)-C(25A)	118.1(8)
C(37)-H(37A)	0.9500	C(21A)-N(5A)-Ru(1)	126.1(6)
C(38A)-C(39A)	1.423(13)	C(25A)-N(5A)-Ru(1)	115.7(6)
C(38A)-H(38A)	0.9500	N(5A)-C(21A)-C(22A)	121.8(9)
C(39A)-C(40A)	1.378(14)	N(5A)-C(21A)-H(21A)	119.1
C(40A)-C(41A)	1.413(13)	C(22A)-C(21A)-H(21A)	119.1
C(40A)-H(40A)	0.9500	C(23A)-C(22A)-C(21A)	120.0(9)
C(41A)-C(42A)	1.381(12)	C(23A)-C(22A)-H(22A)	120.0
C(42A)-H(42A)	0.9500	C(21A)-C(22A)-H(22A)	120.0
Ru(2)-N(5B)	2.033(7)	C(37)-C(23A)-C(22A)	118.1(9)
Ru(2)-N(1B)	2.040(7)	C(37)-C(23A)-H(23A)	120.9
Ru(2)-N(2B)	2.043(7)	C(22A)-C(23A)-H(23A)	120.9
Ru(2)-N(3B)	2.050(7)	C(37)-C(25A)-N(5A)	121.1(8)
Ru(2)-N(4B)	2.055(7)	C(37)-C(25A)-C(26A)	125.1(8)
Ru(2)-N(6B)	2.056(7)	N(5A)-C(25A)-C(26A)	113.8(8)
N(1B)-C(1B)	1.356(11)	N(6A)-C(26A)-C(27A)	120.6(8)
N(1B)-C(5B)	1.370(11)	N(6A)-C(26A)-C(25A)	115.6(7)
C(1B)-C(2B)	1.365(12)	C(27A)-C(26A)-C(25A)	123.8(8)
C(1B)-H(1B)	0.9500	C(26A)-C(27A)-C(28A)	120.7(8)
C(2B)-C(3B)	1.376(14)	C(26A)-C(27A)-H(27A)	119.6
C(2B)-H(2B)	0.9500	C(28A)-C(27A)-H(27A)	119.6
C(3B)-C(4B)	1.370(14)	C(29A)-C(28A)-C(27A)	119.1(8)
C(3B)-H(3B)	0.9500	C(29A)-C(28A)-H(28A)	120.4
C(4B)-C(5B)	1.380(12)	C(27A)-C(28A)-H(28A)	120.4
C(4B)-H(4B)	0.9500	C(28A)-C(29A)-C(30A)	117.9(8)
C(5B)-C(6B)	1.461(12)	C(28A)-C(29A)-C(35A)	121.6(8)
C(6B)-N(2B)	1.370(11)	C(30A)-C(29A)-C(35A)	120.3(8)
C(6B)-C(7B)	1.380(13)	N(6A)-C(30A)-C(29A)	123.3(8)
C(7B)-C(8B)	1.389(14)	N(6A)-C(30A)-H(30A)	118.3
C(7B)-H(7B)	0.9500	C(29A)-C(30A)-H(30A)	118.3
C(8B)-C(9B)	1.388(13)	C(30A)-N(6A)-C(26A)	118.3(7)

C(8B)-H(8B)	0.9500	C(30A)-N(6A)-Ru(1)	125.5(6)
C(9B)-C(10B)	1.383(12)	C(26A)-N(6A)-Ru(1)	116.2(5)
C(9B)-C(31B)	1.489(13)	C(9A)-C(31A)-C(32A)	113.6(7)
C(10B)-N(2B)	1.339(11)	C(9A)-C(31A)-H(31A)	108.8
C(10B)-H(10B)	0.9500	C(32A)-C(31A)-H(31A)	108.8
N(3B)-C(11B)	1.332(11)	C(9A)-C(31A)-H(31B)	108.8
N(3B)-C(15B)	1.381(11)	C(32A)-C(31A)-H(31B)	108.8
C(11B)-C(12B)	1.377(13)	H(31A)-C(31A)-H(31B)	107.7
C(11B)-H(11A)	0.9500	C(37A)-C(32A)-C(31A)	113.7(7)
C(12B)-C(13B)	1.343(14)	C(37A)-C(32A)-H(32A)	108.8
C(12B)-H(12B)	0.9500	C(31A)-C(32A)-H(32A)	108.8
C(13B)-C(14B)	1.404(16)	C(37A)-C(32A)-H(32B)	108.8
C(13B)-H(13B)	0.9500	C(31A)-C(32A)-H(32B)	108.8
C(14B)-C(15B)	1.384(14)	H(32A)-C(32A)-H(32B)	107.7
C(14B)-H(14B)	0.9500	C(19A)-C(33A)-C(34A)	112.0(8)
C(15B)-C(16B)	1.464(13)	C(19A)-C(33A)-H(33A)	109.2
C(16B)-N(4B)	1.359(11)	C(34A)-C(33A)-H(33A)	109.2
C(16B)-C(17B)	1.371(12)	C(19A)-C(33A)-H(33B)	109.2
C(17B)-C(18B)	1.371(14)	C(34A)-C(33A)-H(33B)	109.2
C(17B)-H(17B)	0.9500	H(33A)-C(33A)-H(33B)	107.9
C(18B)-C(19B)	1.393(14)	C(39A)-C(34A)-C(33A)	114.1(8)
C(18B)-H(18B)	0.9500	C(39A)-C(34A)-H(34A)	108.7
C(19B)-C(20B)	1.357(12)	C(33A)-C(34A)-H(34A)	108.7
C(19B)-C(33B)	1.505(14)	C(39A)-C(34A)-H(34B)	108.7
C(20B)-N(4B)	1.341(11)	C(33A)-C(34A)-H(34B)	108.7
C(20B)-H(20B)	0.9500	H(34A)-C(34A)-H(34B)	107.6
N(5B)-C(21B)	1.359(11)	C(29A)-C(35A)-C(36A)	112.2(8)
N(5B)-C(25B)	1.361(11)	C(29A)-C(35A)-H(35A)	109.2
C(21B)-C(22B)	1.372(12)	C(36A)-C(35A)-H(35A)	109.2
C(21B)-H(21B)	0.9500	C(29A)-C(35A)-H(35B)	109.2
C(22B)-C(23B)	1.358(14)	C(36A)-C(35A)-H(35B)	109.2
C(22B)-H(22B)	0.9500	H(35A)-C(35A)-H(35B)	107.9

C(23B)-C(24B)	1.380(14)	C(41A)-C(36A)-C(35A)	113.6(7)
C(23B)-H(23B)	0.9500	C(41A)-C(36A)-H(36A)	108.8
C(24B)-C(25B)	1.407(13)	C(35A)-C(36A)-H(36A)	108.8
C(24B)-H(24A)	0.9500	C(41A)-C(36A)-H(36B)	108.8
C(25B)-C(26B)	1.469(13)	C(35A)-C(36A)-H(36B)	108.8
C(26B)-N(6B)	1.342(11)	H(36A)-C(36A)-H(36B)	107.7
C(26B)-C(27B)	1.389(13)	C(38A)-C(37A)-C(42A)	118.0(9)
C(27B)-C(28B)	1.361(14)	C(38A)-C(37A)-C(32A)	121.1(8)
C(27B)-H(27B)	0.9500	C(42A)-C(37A)-C(32A)	120.9(8)
C(28B)-C(29B)	1.392(14)	C(25A)-C(37)-C(23A)	120.8(9)
C(28B)-H(28B)	0.9500	C(25A)-C(37)-H(37A)	119.6
C(29B)-C(30B)	1.393(13)	C(23A)-C(37)-H(37A)	119.6
C(29B)-C(35B)	1.486(14)	C(37A)-C(38A)-C(39A)	120.8(9)
C(30B)-N(6B)	1.358(11)	C(37A)-C(38A)-H(38A)	119.6
C(30B)-H(30B)	0.9500	C(39A)-C(38A)-H(38A)	119.6
C(31B)-C(32B)	1.533(13)	C(40A)-C(39A)-C(38A)	118.7(9)
C(31B)-H(31C)	0.9900	C(40A)-C(39A)-C(34A)	120.4(9)
C(31B)-H(31D)	0.9900	C(38A)-C(39A)-C(34A)	120.8(9)
C(32B)-C(37B)	1.525(13)	C(39A)-C(40A)-C(41A)	122.1(9)
C(32B)-H(32C)	0.9900	C(39A)-C(40A)-H(40A)	119.0
C(32B)-H(32D)	0.9900	C(41A)-C(40A)-H(40A)	119.0
C(33B)-C(34B)	1.574(14)	C(42A)-C(41A)-C(40A)	117.9(9)
C(33B)-H(33C)	0.9900	C(42A)-C(41A)-C(36A)	120.7(8)
C(33B)-H(33D)	0.9900	C(40A)-C(41A)-C(36A)	121.4(9)
C(34B)-C(39B)	1.553(14)	C(41A)-C(42A)-C(37A)	122.4(8)
C(34B)-H(34D)	0.9900	C(41A)-C(42A)-H(42A)	118.8
C(34B)-H(34E)	0.9900	C(37A)-C(42A)-H(42A)	118.8
C(35B)-C(36B)	1.520(14)	N(5B)-Ru(2)-N(1B)	96.8(3)
C(35B)-H(35C)	0.9900	N(5B)-Ru(2)-N(2B)	88.1(3)
C(35B)-H(35D)	0.9900	N(1B)-Ru(2)-N(2B)	78.6(3)
C(36B)-C(41B)	1.497(13)	N(5B)-Ru(2)-N(3B)	97.2(3)
C(36B)-H(36C)	0.9900	N(1B)-Ru(2)-N(3B)	96.8(3)

C(36B)-H(36D)	0.9900	N(2B)-Ru(2)-N(3B)	173.4(3)
C(37B)-C(38B)	1.400(13)	N(5B)-Ru(2)-N(4B)	172.9(3)
C(37B)-C(42B)	1.406(13)	N(1B)-Ru(2)-N(4B)	89.7(3)
C(38B)-C(39B)	1.389(13)	N(2B)-Ru(2)-N(4B)	95.9(3)
C(38B)-H(38B)	0.9500	N(3B)-Ru(2)-N(4B)	79.2(3)
C(39B)-C(40B)	1.395(13)	N(5B)-Ru(2)-N(6B)	78.9(3)
C(40B)-C(41B)	1.390(13)	N(1B)-Ru(2)-N(6B)	172.0(3)
C(40B)-H(40B)	0.9500	N(2B)-Ru(2)-N(6B)	94.4(3)
C(41B)-C(42B)	1.408(13)	N(3B)-Ru(2)-N(6B)	90.5(3)
C(42B)-H(42B)	0.9500	N(4B)-Ru(2)-N(6B)	95.0(3)
P(1)-F(1)	1.584(6)	C(1B)-N(1B)-C(5B)	117.0(8)
P(1)-F(2)	1.585(6)	C(1B)-N(1B)-Ru(2)	126.0(6)
P(1)-F(5)	1.586(6)	C(5B)-N(1B)-Ru(2)	117.0(6)
P(1)-F(6)	1.587(6)	N(1B)-C(1B)-C(2B)	122.9(9)
P(1)-F(4)	1.597(6)	N(1B)-C(1B)-H(1B)	118.5
P(1)-F(3)	1.599(6)	C(2B)-C(1B)-H(1B)	118.5
P(2)-F(9)	1.560(8)	C(1B)-C(2B)-C(3B)	120.0(10)
P(2)-F(7)	1.562(5)	C(1B)-C(2B)-H(2B)	120.0
P(2)-F(11)	1.582(6)	C(3B)-C(2B)-H(2B)	120.0
P(2)-F(10)	1.588(6)	C(4B)-C(3B)-C(2B)	118.1(10)
P(2)-F(8)	1.617(6)	C(4B)-C(3B)-H(3B)	120.9
P(2)-F(12)	1.639(7)	C(2B)-C(3B)-H(3B)	120.9
P(3)-F(14)	1.558(7)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	120.6(11)
P(3)-F(17)	1.570(7)	C(3B)-C(4B)-H(4B)	119.7
P(3)-F(15)	1.587(7)	C(5B)-C(4B)-H(4B)	119.7
P(3)-F(18)	1.599(6)	N(1B)-C(5B)-C(4B)	121.3(9)
P(3)-F(16)	1.604(6)	N(1B)-C(5B)-C(6B)	113.3(8)
P(3)-F(13)	1.606(6)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	125.4(9)
P(4)-F(23)	1.559(13)	N(2B)-C(6B)-C(7B)	120.7(9)
P(4)-F(22)	1.574(12)	N(2B)-C(6B)-C(5B)	115.2(8)
P(4)-F(21)	1.588(12)	C(7B)-C(6B)-C(5B)	124.1(8)
P(4)-F(19)	1.591(12)	C(6B)-C(7B)-C(8B)	119.0(9)

P(4)-F(24)	1.616(12)	C(6B)-C(7B)-H(7B)	120.5
P(4)-F(20)	1.635(12)	C(8B)-C(7B)-H(7B)	120.5
P(4')-F(23')	1.567(14)	C(9B)-C(8B)-C(7B)	120.8(9)
P(4')-F(19')	1.568(14)	C(9B)-C(8B)-H(8B)	119.6
P(4')-F(22')	1.593(14)	C(7B)-C(8B)-H(8B)	119.6
P(4')-F(24')	1.613(13)	C(10B)-C(9B)-C(8B)	116.9(9)
P(4')-F(21')	1.619(14)	C(10B)-C(9B)-C(31B)	119.4(8)
P(4')-F(20')	1.622(14)	C(8B)-C(9B)-C(31B)	123.5(9)
N(1D)-C(2D)	1.3383	N(2B)-C(10B)-C(9B)	123.5(8)
C(2D)-C(1D)	1.3368	N(2B)-C(10B)-H(10B)	118.2
C(1D)-H(1D1)	0.9800	C(9B)-C(10B)-H(10B)	118.2
C(1D)-H(1D2)	0.9800	C(10B)-N(2B)-C(6B)	119.1(8)
C(1D)-H(1D3)	0.9800	C(10B)-N(2B)-Ru(2)	125.1(6)
N(1C)-C(2C)	1.3036	C(6B)-N(2B)-Ru(2)	115.8(6)
C(2C)-C(1C)	1.3037	C(11B)-N(3B)-C(15B)	118.6(8)
C(1C)-H(1C1)	0.9800	C(11B)-N(3B)-Ru(2)	126.5(6)
C(1C)-H(1C2)	0.9800	C(15B)-N(3B)-Ru(2)	114.9(7)
C(1C)-H(1C3)	0.9800	N(3B)-C(11B)-C(12B)	123.2(9)
		N(3B)-C(11B)-H(11A)	118.4
		C(12B)-C(11B)-H(11A)	118.4
		C(13B)-C(12B)-C(11B)	119.7(10)
		C(13B)-C(12B)-H(12B)	120.2
		C(11B)-C(12B)-H(12B)	120.2
		C(12B)-C(13B)-C(14B)	118.7(10)
		C(12B)-C(13B)-H(13B)	120.6
		C(14B)-C(13B)-H(13B)	120.6
		C(15B)-C(14B)-C(13B)	120.2(10)
		C(15B)-C(14B)-H(14B)	119.9
		C(13B)-C(14B)-H(14B)	119.9
		N(3B)-C(15B)-C(14B)	119.6(10)
		N(3B)-C(15B)-C(16B)	115.1(8)
		C(14B)-C(15B)-C(16B)	125.3(9)

N(4B)-C(16B)-C(17B)	120.4(9)
N(4B)-C(16B)-C(15B)	114.7(8)
C(17B)-C(16B)-C(15B)	124.9(9)
C(18B)-C(17B)-C(16B)	119.5(9)
C(18B)-C(17B)-H(17B)	120.3
C(16B)-C(17B)-H(17B)	120.3
C(17B)-C(18B)-C(19B)	120.9(9)
C(17B)-C(18B)-H(18B)	119.5
C(19B)-C(18B)-H(18B)	119.5
C(20B)-C(19B)-C(18B)	116.0(9)
C(20B)-C(19B)-C(33B)	121.3(9)
C(18B)-C(19B)-C(33B)	122.7(9)
N(4B)-C(20B)-C(19B)	124.6(9)
N(4B)-C(20B)-H(20B)	117.7
C(19B)-C(20B)-H(20B)	117.7
C(20B)-N(4B)-C(16B)	118.5(7)
C(20B)-N(4B)-Ru(2)	125.5(6)
C(16B)-N(4B)-Ru(2)	115.9(6)
C(21B)-N(5B)-C(25B)	117.7(8)
C(21B)-N(5B)-Ru(2)	126.3(6)
C(25B)-N(5B)-Ru(2)	115.9(6)
N(5B)-C(21B)-C(22B)	122.4(9)
N(5B)-C(21B)-H(21B)	118.8
C(22B)-C(21B)-H(21B)	118.8
C(23B)-C(22B)-C(21B)	119.6(9)
C(23B)-C(22B)-H(22B)	120.2
C(21B)-C(22B)-H(22B)	120.2
C(22B)-C(23B)-C(24B)	120.5(9)
C(22B)-C(23B)-H(23B)	119.8
C(24B)-C(23B)-H(23B)	119.8
C(23B)-C(24B)-C(25B)	117.9(9)
C(23B)-C(24B)-H(24A)	121.0

C(25B)-C(24B)-H(24A)	121.0
N(5B)-C(25B)-C(24B)	121.8(9)
N(5B)-C(25B)-C(26B)	114.2(8)
C(24B)-C(25B)-C(26B)	123.9(9)
N(6B)-C(26B)-C(27B)	119.9(9)
N(6B)-C(26B)-C(25B)	115.0(8)
C(27B)-C(26B)-C(25B)	125.0(9)
C(28B)-C(27B)-C(26B)	122.3(9)
C(28B)-C(27B)-H(27B)	118.8
C(26B)-C(27B)-H(27B)	118.8
C(27B)-C(28B)-C(29B)	118.6(10)
C(27B)-C(28B)-H(28B)	120.7
C(29B)-C(28B)-H(28B)	120.7
C(28B)-C(29B)-C(30B)	117.0(10)
C(28B)-C(29B)-C(35B)	122.1(9)
C(30B)-C(29B)-C(35B)	120.8(9)
N(6B)-C(30B)-C(29B)	124.0(9)
N(6B)-C(30B)-H(30B)	118.0
C(29B)-C(30B)-H(30B)	118.0
C(26B)-N(6B)-C(30B)	118.2(8)
C(26B)-N(6B)-Ru(2)	115.1(6)
C(30B)-N(6B)-Ru(2)	126.3(6)
C(9B)-C(31B)-C(32B)	112.5(8)
C(9B)-C(31B)-H(31C)	109.1
C(32B)-C(31B)-H(31C)	109.1
C(9B)-C(31B)-H(31D)	109.1
C(32B)-C(31B)-H(31D)	109.1
H(31C)-C(31B)-H(31D)	107.8
C(37B)-C(32B)-C(31B)	112.0(8)
C(37B)-C(32B)-H(32C)	109.2
C(31B)-C(32B)-H(32C)	109.2
C(37B)-C(32B)-H(32D)	109.2

C(31B)-C(32B)-H(32D)	109.2
H(32C)-C(32B)-H(32D)	107.9
C(19B)-C(33B)-C(34B)	112.8(8)
C(19B)-C(33B)-H(33C)	109.0
C(34B)-C(33B)-H(33C)	109.0
C(19B)-C(33B)-H(33D)	109.0
C(34B)-C(33B)-H(33D)	109.0
H(33C)-C(33B)-H(33D)	107.8
C(39B)-C(34B)-C(33B)	111.2(8)
C(39B)-C(34B)-H(34D)	109.4
C(33B)-C(34B)-H(34D)	109.4
C(39B)-C(34B)-H(34E)	109.4
C(33B)-C(34B)-H(34E)	109.4
H(34D)-C(34B)-H(34E)	108.0
C(29B)-C(35B)-C(36B)	111.5(8)
C(29B)-C(35B)-H(35C)	109.3
C(36B)-C(35B)-H(35C)	109.3
C(29B)-C(35B)-H(35D)	109.3
C(36B)-C(35B)-H(35D)	109.3
H(35C)-C(35B)-H(35D)	108.0
C(41B)-C(36B)-C(35B)	112.8(8)
C(41B)-C(36B)-H(36C)	109.0
C(35B)-C(36B)-H(36C)	109.0
C(41B)-C(36B)-H(36D)	109.0
C(35B)-C(36B)-H(36D)	109.0
H(36C)-C(36B)-H(36D)	107.8
C(38B)-C(37B)-C(42B)	119.0(9)
C(38B)-C(37B)-C(32B)	121.4(9)
C(42B)-C(37B)-C(32B)	119.4(9)
C(39B)-C(38B)-C(37B)	120.0(9)
C(39B)-C(38B)-H(38B)	120.0
C(37B)-C(38B)-H(38B)	120.0

C(38B)-C(39B)-C(40B)	120.8(9)
C(38B)-C(39B)-C(34B)	120.9(9)
C(40B)-C(39B)-C(34B)	118.2(9)
C(41B)-C(40B)-C(39B)	120.4(9)
C(41B)-C(40B)-H(40B)	119.8
C(39B)-C(40B)-H(40B)	119.8
C(40B)-C(41B)-C(42B)	118.9(9)
C(40B)-C(41B)-C(36B)	121.2(9)
C(42B)-C(41B)-C(36B)	120.0(9)
C(37B)-C(42B)-C(41B)	121.0(9)
C(37B)-C(42B)-H(42B)	119.5
C(41B)-C(42B)-H(42B)	119.5
F(1)-P(1)-F(2)	90.1(4)
F(1)-P(1)-F(5)	89.8(4)
F(2)-P(1)-F(5)	178.6(4)
F(1)-P(1)-F(6)	89.5(4)
F(2)-P(1)-F(6)	89.7(4)
F(5)-P(1)-F(6)	91.7(4)
F(1)-P(1)-F(4)	178.5(4)
F(2)-P(1)-F(4)	88.9(4)
F(5)-P(1)-F(4)	91.2(4)
F(6)-P(1)-F(4)	91.6(4)
F(1)-P(1)-F(3)	90.5(4)
F(2)-P(1)-F(3)	89.5(3)
F(5)-P(1)-F(3)	89.1(4)
F(6)-P(1)-F(3)	179.2(4)
F(4)-P(1)-F(3)	88.3(3)
F(9)-P(2)-F(7)	90.3(4)
F(9)-P(2)-F(11)	90.9(5)
F(7)-P(2)-F(11)	90.6(4)
F(9)-P(2)-F(10)	93.8(5)
F(7)-P(2)-F(10)	174.3(5)

F(11)-P(2)-F(10)	93.1(4)
F(9)-P(2)-F(8)	89.8(4)
F(7)-P(2)-F(8)	87.9(3)
F(11)-P(2)-F(8)	178.4(4)
F(10)-P(2)-F(8)	88.3(4)
F(9)-P(2)-F(12)	178.8(4)
F(7)-P(2)-F(12)	88.5(4)
F(11)-P(2)-F(12)	89.6(4)
F(10)-P(2)-F(12)	87.3(5)
F(8)-P(2)-F(12)	89.7(4)
F(14)-P(3)-F(17)	179.6(5)
F(14)-P(3)-F(15)	91.9(5)
F(17)-P(3)-F(15)	88.5(5)
F(14)-P(3)-F(18)	89.8(4)
F(17)-P(3)-F(18)	89.8(4)
F(15)-P(3)-F(18)	178.2(5)
F(14)-P(3)-F(16)	90.3(3)
F(17)-P(3)-F(16)	89.8(4)
F(15)-P(3)-F(16)	89.7(4)
F(18)-P(3)-F(16)	89.6(3)
F(14)-P(3)-F(13)	89.4(4)
F(17)-P(3)-F(13)	90.6(5)
F(15)-P(3)-F(13)	90.2(4)
F(18)-P(3)-F(13)	90.5(4)
F(16)-P(3)-F(13)	179.6(5)
F(23)-P(4)-F(22)	90.4(10)
F(23)-P(4)-F(21)	90.3(9)
F(22)-P(4)-F(21)	90.3(9)
F(23)-P(4)-F(19)	91.5(10)
F(22)-P(4)-F(19)	178.1(12)
F(21)-P(4)-F(19)	90.0(9)
F(23)-P(4)-F(24)	91.1(9)

F(22)-P(4)-F(24)	89.8(9)
F(21)-P(4)-F(24)	178.7(12)
F(19)-P(4)-F(24)	89.9(9)
F(23)-P(4)-F(20)	178.8(10)
F(22)-P(4)-F(20)	90.4(10)
F(21)-P(4)-F(20)	90.7(10)
F(19)-P(4)-F(20)	87.8(9)
F(24)-P(4)-F(20)	88.0(9)
F(23')-P(4')-F(19')	90.9(13)
F(23')-P(4')-F(22')	91.1(12)
F(19')-P(4')-F(22')	177.7(15)
F(23')-P(4')-F(24')	94.5(12)
F(19')-P(4')-F(24')	92.0(12)
F(22')-P(4')-F(24')	89.0(12)
F(23')-P(4')-F(21')	89.3(12)
F(19')-P(4')-F(21')	90.9(11)
F(22')-P(4')-F(21')	88.0(12)
F(24')-P(4')-F(21')	175.2(14)
F(23')-P(4')-F(20')	176.2(14)
F(19')-P(4')-F(20')	89.2(12)
F(22')-P(4')-F(20')	88.7(12)
F(24')-P(4')-F(20')	89.3(12)
F(21')-P(4')-F(20')	86.9(11)
C(1D)-C(2D)-N(1D)	179.919(4)
C(2D)-C(1D)-H(1D1)	109.5
C(2D)-C(1D)-H(1D2)	109.5
H(1D1)-C(1D)-H(1D2)	109.5
C(2D)-C(1D)-H(1D3)	109.5
H(1D1)-C(1D)-H(1D3)	109.5
H(1D2)-C(1D)-H(1D3)	109.5
N(1C)-C(2C)-C(1C)	180.0
C(2C)-C(1C)-H(1C1)	109.5

C(2C)-C(1C)-H(1C2)	109.5
H(1C1)-C(1C)-H(1C2)	109.5
C(2C)-C(1C)-H(1C3)	109.5
H(1C1)-C(1C)-H(1C3)	109.5
H(1C2)-C(1C)-H(1C3)	109.5

a) Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table A.16. Anisotropic displacement parameters^a for **79**.^b

Atoms	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ru(1)	31(1)	38(1)	26(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)
N(1A)	31(4)	36(4)	26(4)	0(3)	8(3)	8(3)
C(1A)	33(5)	52(6)	30(5)	0(4)	7(4)	1(4)
C(2A)	52(6)	73(7)	27(5)	11(5)	15(4)	0(6)
C(3A)	56(6)	63(7)	24(5)	-10(5)	12(4)	-6(5)
C(4A)	45(6)	48(6)	42(6)	-4(5)	4(4)	-5(5)
C(5A)	31(5)	47(6)	31(5)	2(4)	8(4)	7(4)
C(6A)	23(4)	35(5)	32(5)	-3(4)	4(3)	5(4)
C(7A)	33(5)	38(5)	36(5)	-1(4)	6(4)	-1(4)
C(8A)	29(5)	36(5)	53(6)	-5(5)	10(4)	-3(4)
C(9A)	26(4)	33(5)	40(5)	-7(4)	10(4)	2(4)
C(10A)	35(5)	27(5)	28(4)	3(4)	8(4)	9(4)
N(2A)	29(4)	31(4)	26(4)	-2(3)	10(3)	8(3)
N(3A)	37(4)	51(5)	29(4)	-2(4)	13(3)	-11(4)
C(11A)	61(6)	61(7)	22(5)	-3(5)	13(4)	-20(6)
C(12A)	83(8)	58(7)	33(5)	-6(5)	16(5)	-40(6)
C(13A)	77(9)	102(11)	24(5)	-5(6)	18(5)	-57(8)
C(14A)	46(6)	105(10)	31(5)	5(6)	14(5)	-36(7)
C(15A)	37(5)	76(8)	20(4)	-3(4)	11(4)	-19(5)
C(16A)	39(5)	74(8)	25(5)	-3(5)	9(4)	-3(5)
C(17A)	39(6)	114(11)	43(6)	8(7)	14(5)	0(7)
C(18A)	29(6)	112(11)	45(6)	4(7)	8(5)	21(6)

C(19A)	39(6)	78(8)	30(5)	0(5)	9(4)	16(5)
C(20A)	35(5)	68(7)	25(5)	-4(5)	10(4)	1(5)
N(4A)	29(4)	60(6)	29(4)	-2(4)	11(3)	-2(4)
N(5A)	36(4)	36(4)	36(4)	-1(3)	8(3)	-9(3)
C(21A)	46(6)	38(5)	35(5)	-3(4)	6(4)	1(4)
C(22A)	42(6)	36(6)	51(6)	6(5)	3(5)	1(4)
C(23A)	53(6)	38(6)	59(7)	3(5)	23(5)	3(5)
C(25A)	53(6)	35(5)	32(5)	-4(4)	17(4)	-13(4)
C(26A)	37(5)	39(5)	25(4)	2(4)	10(4)	-8(4)
C(27A)	47(6)	39(5)	46(6)	-17(5)	25(5)	-16(4)
C(28A)	49(6)	51(6)	27(5)	-1(4)	16(4)	-10(5)
C(29A)	37(5)	41(5)	28(4)	-2(4)	9(4)	-15(4)
C(30A)	36(5)	44(6)	30(5)	4(4)	12(4)	0(4)
N(6A)	34(4)	38(4)	31(4)	-9(3)	12(3)	-11(3)
C(31A)	33(5)	30(5)	49(5)	-5(4)	17(4)	0(4)
C(32A)	52(6)	31(5)	48(6)	-9(4)	22(5)	-7(4)
C(33A)	47(6)	84(9)	43(6)	0(6)	19(5)	28(6)
C(34A)	49(6)	62(7)	60(7)	9(6)	20(5)	25(5)
C(35A)	51(6)	66(7)	31(5)	-11(5)	11(4)	-13(5)
C(36A)	49(6)	61(7)	33(5)	8(5)	8(4)	-6(5)
C(37A)	48(6)	35(5)	37(5)	4(4)	18(4)	9(4)
C(37)	37(5)	46(6)	49(6)	-8(5)	22(5)	-1(4)
C(38A)	55(6)	45(6)	35(5)	0(4)	12(4)	10(5)
C(39A)	42(6)	58(7)	42(6)	21(5)	10(5)	21(5)
C(40A)	44(6)	59(7)	40(6)	16(5)	3(4)	14(5)
C(41A)	50(6)	55(6)	22(4)	7(4)	5(4)	6(5)
C(42A)	42(5)	42(6)	32(5)	2(4)	13(4)	5(4)
Ru(2)	28(1)	41(1)	39(1)	2(1)	7(1)	-1(1)
N(1B)	28(4)	40(5)	37(4)	-6(4)	-2(3)	-4(3)
C(1B)	29(5)	52(6)	38(5)	-2(5)	5(4)	-13(4)
C(2B)	34(5)	64(7)	47(6)	-10(5)	6(5)	-14(5)
C(3B)	47(6)	71(8)	39(6)	-10(6)	7(5)	-17(6)

C(4B)	45(6)	84(9)	40(6)	12(6)	4(5)	-4(6)
C(5B)	27(4)	44(6)	36(5)	-3(4)	1(4)	-13(4)
C(6B)	24(4)	42(6)	42(5)	7(4)	1(4)	-3(4)
C(7B)	35(5)	59(7)	37(5)	5(5)	-2(4)	-1(5)
C(8B)	46(6)	44(6)	55(6)	16(5)	-4(5)	5(5)
C(9B)	33(5)	42(6)	42(5)	-2(4)	1(4)	-4(4)
C(10B)	34(5)	28(5)	49(6)	14(4)	8(4)	0(4)
N(2B)	24(4)	39(4)	45(4)	2(4)	5(3)	-9(3)
N(3B)	31(4)	50(5)	43(4)	0(4)	13(3)	1(4)
C(11B)	38(5)	43(6)	45(5)	7(5)	10(4)	7(5)
C(12B)	47(6)	51(6)	64(7)	0(5)	33(5)	4(5)
C(13B)	46(7)	75(9)	86(9)	24(7)	26(6)	23(6)
C(14B)	37(6)	76(9)	77(8)	21(7)	18(5)	11(6)
C(15B)	31(5)	70(7)	41(5)	1(5)	11(4)	-2(5)
C(16B)	30(5)	51(6)	35(5)	-4(4)	10(4)	0(4)
C(17B)	33(5)	66(7)	45(6)	-5(5)	14(4)	-7(5)
C(18B)	43(6)	85(9)	39(5)	-10(6)	17(5)	-25(6)
C(19B)	35(5)	65(7)	30(5)	2(5)	11(4)	-1(5)
C(20B)	35(5)	44(6)	36(5)	-2(4)	5(4)	-8(4)
N(4B)	31(4)	50(5)	36(4)	-2(4)	14(3)	-9(4)
N(5B)	30(4)	33(4)	49(5)	11(4)	12(4)	11(3)
C(21B)	35(5)	28(5)	52(6)	3(4)	10(4)	4(4)
C(22B)	37(5)	48(6)	64(7)	-11(5)	8(5)	0(5)
C(23B)	37(5)	51(7)	76(8)	-3(6)	20(5)	-8(5)
C(24B)	46(6)	34(5)	65(7)	6(5)	15(5)	8(5)
C(25B)	33(5)	39(6)	54(6)	16(5)	16(4)	12(4)
C(26B)	36(5)	35(5)	52(6)	5(4)	12(5)	7(4)
C(27B)	55(6)	42(6)	60(7)	4(5)	32(5)	2(5)
C(28B)	64(7)	47(6)	58(7)	3(5)	29(6)	5(5)
C(29B)	60(7)	42(6)	47(6)	9(5)	13(5)	8(5)
C(30B)	37(5)	45(6)	39(5)	10(4)	10(4)	1(4)
N(6B)	32(4)	36(4)	42(4)	5(4)	9(3)	5(3)

C(31B)	31(5)	44(6)	51(6)	4(5)	-8(4)	4(4)
C(32B)	49(6)	45(6)	59(6)	0(5)	7(5)	2(5)
C(33B)	33(5)	64(7)	50(6)	0(5)	5(4)	-24(5)
C(34B)	51(6)	57(7)	78(8)	-23(6)	11(6)	-23(6)
C(35B)	51(6)	64(7)	38(5)	2(5)	8(5)	13(5)
C(36B)	40(6)	66(7)	50(6)	-7(5)	8(5)	-1(5)
C(37B)	43(6)	43(6)	39(5)	-3(4)	-3(4)	-6(4)
C(38B)	39(5)	44(6)	47(5)	-3(5)	4(4)	-7(5)
C(39B)	55(6)	44(6)	47(6)	-8(5)	17(5)	-9(5)
C(40B)	38(5)	44(6)	53(6)	-14(5)	7(5)	-9(5)
C(41B)	48(6)	52(6)	30(5)	-1(4)	0(4)	2(5)
C(42B)	45(6)	48(6)	47(6)	-6(5)	9(5)	-4(5)
P(1)	44(2)	68(2)	44(2)	-9(1)	11(1)	-9(1)
F(1)	45(4)	96(5)	83(5)	9(4)	3(3)	-10(3)
F(2)	73(4)	81(5)	44(3)	0(3)	6(3)	-32(4)
F(3)	56(4)	63(4)	59(4)	-5(3)	7(3)	-14(3)
F(4)	48(4)	87(5)	119(6)	-27(4)	10(4)	5(3)
F(5)	100(6)	162(8)	64(5)	-18(5)	38(4)	-60(6)
F(6)	79(5)	77(5)	91(5)	-40(4)	28(4)	-23(4)
P(2)	41(2)	118(3)	46(2)	22(2)	16(1)	7(2)
F(7)	60(4)	74(4)	50(3)	13(3)	20(3)	1(3)
F(8)	50(4)	158(7)	58(4)	-15(4)	8(3)	22(4)
F(9)	70(5)	124(7)	155(8)	77(6)	42(5)	-7(5)
F(10)	62(5)	244(11)	79(5)	65(6)	35(4)	49(6)
F(11)	43(4)	105(6)	107(6)	28(4)	11(4)	-11(4)
F(12)	61(4)	112(6)	84(5)	-10(4)	3(4)	26(4)
P(3)	84(2)	45(2)	52(2)	0(1)	21(2)	9(2)
F(13)	136(7)	105(6)	59(4)	14(4)	27(4)	77(5)
F(14)	48(4)	79(5)	168(8)	3(5)	-9(4)	-7(4)
F(15)	148(7)	132(7)	81(5)	51(5)	65(5)	66(6)
F(16)	53(4)	58(4)	65(4)	0(3)	3(3)	-14(3)
F(17)	208(10)	51(4)	69(5)	-11(4)	37(5)	-31(5)

F(18)	75(4)	115(6)	48(4)	-14(4)	13(3)	17(4)
P(4)	65(3)	186(6)	152(7)	-101(5)	59(4)	-30(3)
F(19)	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(20)	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(21)	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(22)	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(23)	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(24)	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
P(4')	65(3)	186(6)	152(7)	-101(5)	59(4)	-30(3)
F(19')	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(20')	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(21')	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(22')	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(23')	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)
F(24')	79(4)	173(5)	139(5)	-59(4)	50(3)	-15(3)

a) ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) b) The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$